



UNIVERSITE PARIS-SUD
FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

ÉCOLE DOCTORALE : Modélisation et Instrumentation en Physique, Energies,
Géosciences et Environnement (MIPEGE)

LABORATOIRE : Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement
Domaine du CNRS, Av. de la Terrasse, Bât. 12, 91191 Gif sur Yvette

DISCIPLINE : Sciences de la Terre et de l'Environnement

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITE PARIS-SUD

par **Cécile González**

**QUANTIFICATION DE L'ACIDIFICATION DE L'OCEAN PAR
L'ANALYSE GEOCHIMIQUE DES CORAUX PROFONDS**

Soutenue le 30 Janvier 2014 devant le Jury composé de :

Claire ROLLION-BARD
Jean-Pierre GATTUSO
Jérôme GAILLARDET
Paolo MONTAGNA
Christophe COLIN
Anne JUILLET-LECLERC
Eric DOUVILLE

Rapporteuse
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Directrice de thèse
Co-directeur de thèse

Avant-propos

Ce travail doctoral a été financé par un contrat de formation à la recherche du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CFR-CEA) et par les programmes scientifiques nationaux et internationaux suivants :

- « *The European Project on Ocean Acidification* » EPOCA (2008-2012) du 7^{ème} Programme Cadre de Recherche et Développement de la Commission Européenne pour l'étude des isotopes du bore et des éléments traces dans les coraux profonds modernes et fossiles de l'océan nord Atlantique et de la mer de Norvège ;
- l'action MERMEX/CALIBORON (2012-2014) du programme international cadre MISTRALS pour les travaux expérimentaux dédiés à la calibration de la technique des isotopes du bore dans les coraux profonds pour reconstruire le pH de l'eau de mer ;
- l'action INSU PALEOMEX/COFIMED (2013-2015) du programme cadre MISTRALS pour l'étude des isotopes du bore et des éléments traces dans les coraux profonds modernes et fossiles de la mer Méditerranée.

A mis padres y hermanos

A Paul

**« La idea de que la ciencia sólo concierne a los científicos
es tan anticientífica como es antipoético
pretender que la poesía sólo concierne a los poetas »**

*« L'idée que la science ne concerne que les scientifiques
est aussi antiscientifique qu'il en est antipoétique
de prétendre que la poésie ne concerne que les poètes »*

Gabriel García Márquez

Palabras para un nuevo milenio
La Habana, Cuba, 29 de Noviembre de 1985

Yo no vengo a decir un discurso, 2011

Préface pour un nouveau millénaire
La Havane, Cuba, 29 Novembre 1985

Je ne suis pas ici pour faire un discours, 2011

Remerciements

Cette thèse est le résultat de toutes les rencontres scientifiques et personnelles que j'ai effectuées pendant ces trois dernières années, mais je crains que ces quelques lignes ne seront pas suffisantes pour leur exprimer ma gratitude et ma sympathie.

Je souhaite remercier tout d'abord mon jury de thèse d'avoir accepté d'évaluer mon travail. Cela a été pour moi un honneur et vos conseils et vos critiques me serviront longtemps. Je remercie mes directeurs de thèse Anne Juillet-Leclerc et Eric Douville pour la confiance qu'ils m'ont accordée pour réaliser ce travail de thèse. Les fructueuses discussions que nous avons eues m'ont motivée dès le début à croquer ce projet de thèse de pleines dents. En particulier, Anne, toutes ces discussions, projets de manips et idées qu'on a pu avoir pendant ces années sur l'influence de la biologie du corail dans les études géochimiques, qui m'ont permis d'avoir une vision plus large de mon sujet de thèse.

Un grand merci à Paolo Montagna, qui m'a toujours épaulée pendant les manips et conseillée lors de l'interprétation des résultats. Je le remercie aussi de m'avoir confié des échantillons et la réalisation de trois grands projets qui font aujourd'hui partie de ma thèse : l'étude en mer Méditerranée, l'étude de roches calcaires de 550 Ma (en collaboration avec Justin Ries) et l'étude de la composition isotopique du bore de coraux de culture (en collaboration avec Conny Maier et Jean-Pierre Gattuso). Toujours disponible, tes commentaires, tes remarques et tes conseils (en espagnol et en anglais!) m'ont toujours poussée à m'améliorer et ont élargi mon ouverture d'esprit sur mon sujet de thèse. Merci aussi à Jason Hall-Spencer pour nous avoir fourni les échantillons de *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* de mer de Norvège. Ce sont deux échantillons uniques sur lesquels j'ai eu la chance de travailler. Les conseils et les discussions sur la mer de Norvège que nous avons eues pendant les réunions EPOCA ont été très profitables pour moi. Je souhaite aussi remercier tous ceux qui ont prélevé des eaux de mer et qui ont permis que je réalise une étude étendue et détaillée de la composition isotopique du bore de l'eau de mer.

Je souhaite également remercier l'accueil chaleureux du Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement : autour d'un repas, d'un pot, dans un laboratoire ou un couloir. En particulier, je remercie les membres de l'équipe Géotrac qui, par leur sympathie et leur bonne humeur ont toujours été disponibles pour répondre à mes requêtes. Merci à Nadine, Christine, Norbert, Michel, Christophe : nos fréquentes discussions ont été un important soutien, notamment en fin de thèse. Une petite pensée pour l'équipe du carbone 14 pour les remercier de leur accueil dans leur laboratoire, leur compagnie pendant les heures de chimie et m'excuser pour occuper de grandes surface de paillasse !

Louise Bordier m'a enseigné la chimie d'extraction des isotopes du bore mais aussi la rigueur dans le travail de laboratoire en géochimie par son exemple. Sa disponibilité constante et

son amabilité m'ont permis de surmonter beaucoup de difficultés techniques et organisationnelles dans mon travail. Les mesures isotopiques du bore ont été mises en place au LSCE avec l'aide de François Thil. Merci François pour ton aide, ta patience et tes encouragements qui ont souvent facilité l'obtention des données. Je souhaite aussi remercier Jérôme Gaillardet et Pascale Louvat qui m'ont permis de réaliser des mesures sur leur Neptune à l'Institut de Physique du Globe de Paris, et d'élargir mes connaissances techniques sur le Neptune. Les réunions des membres de Carboric m'ont permis d'écouter d'autres points de vue sur la reconstitution des pH de l'eau de mer par les isotopes du bore.

Je remercie Jean-Pierre Gattuso et Jérôme Gaillardet d'avoir participé à l'évaluation de ce travail pendant le comité de thèse. Merci à Dominique Blamart pour nos brèves mais constructives conversations sur l'effet vital des coraux profonds. Merci aussi à Christophe Rabouille, à Elsa Cortijo et à Michel Fontugne pour nos discussions sur la thèse et le monde de la recherche.

Merci aux membres de la mission océanographique BOBECO qui m'ont permis de vivre en 2011 une expérience formidable. J'ai eu la chance d'avoir pu assister à de nombreux congrès nationaux (SIFS, EPOCA) et internationaux (AGU 2011 et 2012). Les échanges que j'ai pu réaliser dans ces congrès ont été fortement enrichissants et motivants pour moi. Merci à François Guillet et Miguel Garcia pour les discussions sur la densité des carbonates biogéniques.

Je remercie aussi le troisième étage : Thomas, Kévin, Cindy, Natalia, Romain, Romain, Pierre, Sandra, Quiong, Hugo, Cindy, Elian, Jens, Marion... Merci aussi pour les repas non scientifiques ! Un grand merci à Flora, ma collègue et mon amie de bureau pour ton soutien inconditionnel et ta patience mais aussi pour les sushi, le Pilates, la piscine et les bulles !

Pour finir, je souhaite rendre hommage ici à ma grande et belle famille (dans tous les sens du terme) et à mes amis. Merci à mes parents d'avoir été là pour moi à toutes heures. Merci pour la culture et la curiosité que vous avez su développer en moi et qui ont rendu cette expérience réalisable. A mes frères et grands parents pour leurs encouragements constants. Je pense aussi à ma grand-mère, qui nous a quittés pendant cette thèse. Merci à Ava, ton arrivée a été une source de joie dans ma vie. Merci aux amis d'ici (le club des 5, La Guittière) et de là-bas (Elena, Luz, Victor, Luis, Alvaro, Manu, Alejandra, Sonia, Gerardo, Ruth, Cristina, Bélén, Marta...) et de très loin (Jack, Rushika et Lili) de m'avoir épaulée et écoutée pendant ces années, même si nos sorties ont été moins nombreuses. Une attention toute spéciale pour Paul, dont la présence et la patience ont souvent adouci bien des choses. Je te suis très reconnaissante du soutien et du réconfort inconditionnel que tu m'as apportés pendant ces trois ans, sans lesquels cette thèse n'aurait pas vu sa fin. Je suis heureuse d'avoir partagé cette expérience avec toi. Merci d'avoir fait ce chemin à mes côtés, dans les bons et les mauvais moments. De tout mon cœur : merci.

Table des matières

| | |
|--|---------------|
| 1 L'acidification des océans : « l'autre problème du CO₂ » | 39 |
| 1.1 L'acidification des océans : un problème écologique majeur | 41 |
| 1.1.1 Une émission de gaz à effet de serre sans précédents | 41 |
| 1.1.2 Conséquences de l'augmentation de la concentration en CO ₂ atmosphérique sur l'environnement | 42 |
| 1.1.3 Impacts de l'acidification des océans sur les écosystèmes marins | 44 |
| 1.1.4 Que nous réserve le futur ? | 45 |
| 1.2 Les mécanismes physiques, chimiques et biologiques contrôlant l'acidification des océans | 48 |
| 1.2.1 Le pH de l'eau de mer | 48 |
| 1.2.2 Le devenir du CO ₂ dans l'océan : les particularités physico-chimiques du milieu marin | 49 |
| 1.3 Les traceurs géochimiques | 55 |
| 1.3.1 Les variations temporelles du pH de l'eau de mer au cours du passé | 55 |
| 1.3.2 Les paléo-reconstitutions ou la quantification des variabilités climatiques du passé | 56 |
| 1.3.3 Les coraux profonds et leur intérêts paléo-océanographiques | 57 |
| 1.4 Les isotopes stables du bore : traceurs naturels du pH de l'eau de mer sur les coraux profonds | 60 |
| 1.4.1 Le bore et ses isotopes | 60 |
| 1.4.2 Le fractionnement isotopique du bore : influence du pH dans la composition isotopique du bore des carbonates | 61 |
| 2 La mesure des isotopes du bore | 65 |
| 2.1 Présentation des échantillons naturels : les carbonates biogéniques et l'eau de mer | 67 |
| 2.1.1 Les grandes spécificités des carbonates et de l'eau de mer étudiés | 67 |
| 2.1.2 La stratégie d'échantillonnage | 70 |
| 2.2 Les standards pour la mesure des isotopes du bore | 73 |
| 2.3 La mesure du rapport isotopique du bore | 74 |
| 2.4 Les particularités du Neptune | 79 |
| 2.4.1 Mesure des isotopes du bore sur le Neptune au LSCE | 81 |
| 2.5 La qualité des mesures isotopiques du bore sur le Neptune | 81 |
| 2.6 L'effet mémoire du bore et son influence sur la mesure du $\delta^{11}\text{B}$ | 83 |
| 2.6.1 Estimation et retranchement du blanc instrumental | 83 |
| 2.6.2 Les systèmes d'introduction et les niveaux de blanc instrumental | 85 |
| 2.6.3 La méthode dite « rapide » de mesure isotopique du bore | 87 |
| 2.1 L'extraction des isotopes du bore par la méthode <i>batch</i> | 88 |
| 2.1.1 La résine Amberlite IRA 743 ® spécifique au bore | 90 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 2.1.2 | Détermination des incertitudes analytiques et influence de la quantité en bore dans la chimie | 90 |
| 2.2 | Homogénéité géochimique de l'eau de mer vis-à-vis des isotopes du bore | 96 |
| 2.2.1 | Contexte scientifique | 96 |
| 2.2.2 | Détermination de la valeur de la composition isotopique du bore du standard NASS2 par dilution isotopique..... | 98 |
| 2.2.3 | Homogénéité du $\delta^{11}\text{B}$ de l'océan global..... | 100 |
| 2.2.4 | L'effet de la saisonnalité sur le $\delta^{11}\text{B}$ de l'eau de mer | 101 |
| 2.2.5 | L'effet de la température sur le $\delta^{11}\text{B}$ de l'eau de mer | 109 |
| 2.2.6 | L'effet de la salinité sur le $\delta^{11}\text{B}$ de l'eau de mer | 112 |
| 2.2.7 | L'effet de la profondeur sur le $\delta^{11}\text{B}$ de l'eau de mer | 113 |
| 2.2.8 | Homogénéité des rapports élémentaires B/Ca, Li/Mg, Sr/Ca et U/Ca dans l'océan global | 120 |
| 2.3 | Conclusion | 129 |
| 3 | Influence de l'effet vital des coraux profonds sur la reconstitution du pH de l'eau de mer | 131 |
| 3.1 | Introduction | 133 |
| 3.2 | Présentation des échantillons de coraux profonds | 133 |
| 3.2.1 | Les échantillons de culture | 135 |
| 3.2.2 | Colonies coralliennes de <i>Madrepora oculata</i> et <i>Lophelia pertusa</i> prélevées en mer de Norvège... | 141 |
| 3.3 | Présentation de la technique de reconstitution du pH par les isotopes du bore..... | 146 |
| 3.3.1 | Le potentiel des isotopes du bore en tant que traceur géochimique du pH de l'eau de mer | 146 |
| 3.3.2 | Influence de la température dans le calcul du pH de l'eau de mer par les isotopes du bore | 150 |
| 3.3.3 | Conséquences des effets vitaux sur la mesure du bore du carbonate des coraux | 152 |
| 3.3.4 | Interprétation de l'effet vital : les méthodes de calcul du pH de l'eau de mer à partir des isotopes du bore | 154 |
| 3.3.1 | Existe-t-il une calibration universelle ? | 159 |
| 3.4 | Apport d'une nouvelle calibration pour les coraux profonds <i>Lophelia pertusa</i> et <i>Madrepora oculata</i> | 162 |
| 3.4.1 | Signature isotopique du bore des échantillons de culture en fonction du pH de l'eau de mer..... | 162 |
| 3.4.2 | La spécificité des calibrations expérimentales | 173 |
| 3.5 | Mise en évidence d'un effet vital lié au mode de dépôt du CaCO_3 dans le squelette corallien | 177 |
| 3.5.1 | Caractérisation microstructurale de <i>Lophelia pertusa</i> et <i>Madrepora oculata</i> | 177 |
| 3.5.2 | L'effet vital induit par la présence de microstructures coralliennes | 182 |
| 3.5.3 | Peut-on s'affranchir de l'effet vital lié à la présence de microstructures ? | 197 |
| 3.5.4 | Impact de la croissance du polype sur la composition isotopique du bore | 203 |
| 3.6 | Conclusion | 208 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4 | Reconstitution de la variabilité du pH de l'eau de mer dans le passé..... | 214 |
| 4.1 | Introduction : l'acidification des océans au cours du passé | 215 |
| 4.2 | Reconstitution du pH de l'eau de mer en mer de Norvège et pendant l'ère Anthropique | 219 |
| 4.2.1 | Introduction | 219 |
| 4.2.2 | Le Røst Reef..... | 220 |
| 4.2.3 | Les mesures locales du pH de l'eau de mer | 222 |
| 4.2.4 | Détermination du taux d'acidification en mer de Norvège à partir des isotopes du bore | 223 |
| 4.2.5 | Un taux d'acidification élevé en mer de Norvège..... | 229 |
| 4.2.6 | Reconstitution de l'état de saturation de l'aragonite (Ω_a) en mer de Norvège..... | 249 |
| 4.2.1 | Quel futur pour la mer de Norvège ?..... | 252 |
| 4.2.2 | Conclusion de l'étude | 257 |
| 4.3 | La variabilité du pH de la mer Méditerranée lors du Dernier Maximum Glaciaire | 259 |
| 4.3.1 | L'influence de la Méditerranée sur les variations de circulation de l'Océan Atlantique | 259 |
| 4.3.2 | Les coraux profonds des carottes sédimentaires marines DECORS | 260 |
| 4.3.3 | La température de l'eau de mer au cours du Dernier Maximum Glaciaire en Méditerranée | 263 |
| 4.3.4 | Le pH de l'eau de mer au cours du dernier maximum glaciaire en mer Méditerranée | 266 |
| 4.3.5 | Conclusion et perspectives | 272 |
| 4.4 | Le pH de l'océan à l'aube de l'explosion biologique cambrienne : étude de la séquence calcaire de Nama, Namibie..... | 276 |
| 4.4.1 | Introduction | 276 |
| 4.4.2 | L'assemblage stratigraphique de Nama, Namibie..... | 280 |
| 4.4.3 | Protocole analytique | 282 |
| 4.4.4 | Influence diagénétique des échantillons..... | 283 |
| 4.4.5 | Reconstitution du pH de l'eau de mer | 284 |
| 5 | Conclusion et perspectives | 289 |
| 6 | Bibliographie | 295 |
| 7 | Annexes | 325 |
| 7.1 | La mesure du pH de l'eau de mer..... | 327 |
| 7.1.1 | Définition du pH: le cas particulier du pH de l'eau de mer | 327 |
| 7.1.2 | Les échelles de pH adaptées pour la mesure du pH de l'eau de mer | 328 |

| | |
|--|------------|
| 7.1.3 Le suivi temporel du pH de l'eau de mer | 331 |
| 7.1.4 La mesure du pH par spectrophotométrie | 333 |
| 7.1.5 La qualité des mesures spectrophotométriques mises en œuvre pendant les missions BOBECO et ICE-CTD..... | 336 |
| 7.2 La mesure du rapport isotopique du bore | 340 |
| 7.2.1 Les standards analytiques employés dans la mesure du rapport isotopique du bore | 340 |
| 7.2.2 Les différentes méthodes de spectrométrie de masse employées pour la détermination du rapport isotopique du bore..... | 344 |
| 7.3 Autres analyses géochimiques | 349 |
| 7.3.1 Détermination des concentrations élémentaires par ICP-QMS..... | 349 |
| 7.3.2 Mesure des isotopes stables du carbone et de l'oxygène de carbonates biogéniques | 350 |
| 7.4 L'extraction des isotopes du bore par la méthode « batch » | 351 |
| 7.4.1 Présentation du protocole d'extraction en <i>batch</i> du bore | 351 |
| 7.4.2 La qualité de l'extraction des isotopes du bore par la méthode <i>batch</i> | 354 |
| 7.4.3 Autres exemples de détermination de l'incertitude liée à la chimie..... | 359 |
| 7.5 Détermination de la composition $\delta^{11}\text{B}$ de l'eau de mer de référence NASS2 par dilution isotopique | 363 |
| 7.5.1 La méthode de dilution isotopique | 363 |
| 7.5.2 Mise en œuvre du protocole | 363 |
| 7.5.3 Détermination de la valeur du $\delta^{11}\text{B}$ de la NASS2 | 367 |
| 7.5.4 Détermination de l'incertitude liée au protocole mis en œuvre | 369 |
| 7.6 Description des échantillons d'eau de mer..... | 373 |
| 7.7 Influence potentielle de la densité du polype sur les isotopes du bore | 378 |
| 7.8 La datation des coraux de <i>Madrepora oculata</i> et <i>Lophelia pertusa</i> prélevés en Mer de Norvège | 385 |
| 7.8.1 Article : "High acidification rate of the Norwegian Sea recorded by deep-sea corals" | 393 |

Liste des Figures

Figure 1 : Images de polypes de coraux *Balanophyllia europaea* exposés à des conditions acides naturelles sur le site d'activité volcanique d'Ischia (Italie), où un dégazage de CO₂ se produit de manière continue (Rodolfo-Metalpa et al., 2011).....45

Figure 2 : Augmentation de la concentration atmosphérique de CO₂ et diminution du pH de surface des océans au niveau global ainsi que la concentration d'ions carbonates (Orr et al., 2005).46

Figure 3 : Évolution de la température, du pH, du contenu en oxygène (% O₂) et de la production primaire nette à la surface globale de l'océan à partir de modélisations de 10 modèles pendant la période 1870-2100, utilisant les scénarios de changements climatiques de l'IPCC (ou selon les sigles anglaises RCP, « *Representative Concentration Pathways* ») (IPCC, 2013). Figure adaptée de Bopp et al. (2013). 47

Figure 4: Principales réactions du CO₂ lors de sa solubilisation dans l'eau de mer (Adapté de Pelejero et al., 2010).50

Figure 5 : Diagramme de Bjerrum représentant le système des carbonates en fonction du pH de l'eau de mer. DIC = 2,1 mmol.kg⁻¹ à une salinité de 35 et T = 25°C (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001).51

Figure 6 : Schéma représentant la pompe biologique de l'océan. L'activité photosynthétique du phytoplancton consomme du CO₂, alors que la respiration des organismes en libère (Chisholm, 2000). ...53

Figure 7 : Variations régionales de la chimie des carbonates (saturation de l'aragonite, Ω_a , et de la calcite, Ω_c) à la surface des océans modernes et comparaison avec les changements prévus dans l'océan global issus de la modélisation sous le scénario SRES A2 jusqu'en 2100 (en bas : pression partielle de CO₂, pH puis Ω_c et Ω_a à la globalité de la surface des océans) (Barker et Ridgwell, 2012).54

Figure 8 : Les coraux profonds occupent tous les océans du monde, mais ils sont plus abondants le long de la marge est de l'océan Atlantique Nord.58

Figure 9 : Variabilité naturelle de la composition isotopique du bore ($\delta^{11}\text{B}$) (A) et de concentration en bore (ppm) (B) que l'on retrouve dans les réservoirs terrestres (adapté de Cividini, 2009).....62

Figure 10 : Cycle géochimique du bore, d'après Lemarchand, 2001. Les masses sont exprimées en kg, les flux en kg.an⁻¹, les concentrations, entre parenthèses, en ppm (Lemarchand, 2005).....63

| | |
|--|----|
| Figure 11 : Photographies de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) illustrant l'architecture du squelette du Scléactiniaire tropical <i>Porites</i> (A-B) et du corail profond <i>Lophelia pertusa</i> (C-D) à échelle microscopique (Rollion-Bard et al., 2003a). | 71 |
| Figure 12 : Exemples d'échantillons de coraux profonds utilisés dans ce travail doctoral : les espèces <i>Lophelia pertusa</i> (A-E) et <i>Madrepora oculata</i> (F). | 72 |
| Figure 13 : Variations des valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ des standards IAEA-B-1 (eau de mer de Méditerranée), IAEA-B-2 et IAEA-B-3 (eaux de mer souterraines) suite à l'exercice d'inter-comparaison entre laboratoires proposé par Gonfiantini et al. (2003) et Tonarini et al. (2003) sur les standards pour la mesure isotopique du bore de l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (IAEA, « <i>International Atomic Energy Agency</i> »). | 77 |
| Figure 14 : Résultats de l'exercice de inter-comparaison de mesures de $\delta^{11}\text{B}$ sur des carbonates et des solutions d'acide borique entre 4 laboratoires (<i>Bristol Isotope Group</i> , BIG ; <i>Institut de Physique du Globe de Paris</i> , IPGP ; <i>Duke University</i> , Duke et <i>Lamont Doherty Earth Observatory</i> , LDEO) (Foster et al., 2013). | 78 |
| Figure 15 : Schéma de fonctionnement du <i>ThermoFinnigan</i> MC-ICP-MS Neptune ^{Plus} | 80 |
| Figure 16 : Exemple de séquence analytique au Neptune du LSCE par chambre micro-cyclonique. | 82 |
| Figure 17 : Prise en compte de l'effet mémoire et du blanc de mesure. | 84 |
| Figure 18 : Effet de l'acide fluorhydrique (HF) sur le temps de rinçage lors de la mesure du $\delta^{11}\text{B}$ par le Neptune ^{Plus} au LSCE. | 84 |
| Figure 19 : Exemple de séquence analytique de $\delta^{11}\text{B}$ obtenue avec l'injection directe. | 86 |
| Figure 20 : Capacité du Neptune à mesurer de faibles écarts isotopiques de $\delta^{11}\text{B}$ lors d'une séquence analytique en méthode rapide. | 88 |
| Figure 21 : Exemple de résultats obtenus lors d'une séquence mettant en œuvre la méthode dite « rapide » de mesure isotopique du bore. | 89 |
| Figure 22 : (A) Mise en évidence d'un fractionnement isotopique dans la méthode <i>batch</i> lié au rapport entre la quantité de résine employée et celle en bore pour les standards NASS2 et NBS SRM 951. (B) Après adaptation du protocole <i>batch</i> pour les petites quantités en bore, le fractionnement isotopique mis en évidence sur les standards devient négligeable, particulièrement pour ceux préparés en salle blanche. | 92 |

| | |
|--|-----|
| Figure 23 : Accord des standards NASS2 et 6, NBS SRM 951, JCp-1 et JCt-1 avec leurs valeurs de référence après l'extraction des isotopes du bore par la méthode <i>batch</i> adaptée aux échantillons à faible teneur en bore. | 93 |
| Figure 24 : Localisation géographique des prélèvements des échantillons d'eau de mer analysés pour la détermination de leur $\delta^{11}\text{B}$ (‰). | 97 |
| Figure 25 : Comparaison de la valeur $\delta^{11}\text{B}$ obtenue dans cette étude (point rouge) pour la solution de référence NASS2 avec les valeurs publiées dans la littérature pour différents échantillons d'eau de mer. | 99 |
| Figure 26 : Vue d'ensemble des valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ (‰) des 235 échantillons d'eau de mer analysés. | 100 |
| Figure 27 : Distribution géographique des échantillons d'eau de mer analysés et de la valeur de leur composition isotopique du bore..... | 101 |
| Figure 28 : Concentration de chlorophylle a (mg.m^3) dans l'océan Atlantique Nord pendant les mois de prélèvement des échantillons lors des trajets Espagne-Angleterre par un navire commercial. | 103 |
| Figure 29 : Variabilité de l'isotopie du bore dans l'océan Atlantique (A) et au niveau de la Station Océanographique KERFIX (à proximité des Iles Kerguelen, dans l'océan Austral, 50°40'S, 68°25'E) (B). | 105 |
| Figure 30 : Distribution géographique des échantillons d'eau de mer analysés et de leur composition isotopique du bore dans l'océan Atlantique Nord..... | 106 |
| Figure 31 : Variabilité interannuelle et saisonnière de la concentration de chlorophylle a (<i>chl a</i>) moyennée sur les 100 premiers mètres d'eau de mer au niveau de la station océanographique KERFIX (Fiala et al., 1998). | 106 |
| Figure 32 : Concentration de chlorophylle a (mg.m^3) à proximité des Iles Kerguelen (Station KERFIX). Les flèches blanches montrent la localisation des Iles Kerguelen. Les images ont été obtenues à partir des données du projet SeaWiFS (« <i>Sea-viewing Wide Field-of-view Sensor</i> », http://oceancolor.gsfc.nasa.gov/SeaWiFS/). | 107 |
| Figure 33 : Points de prélèvement des échantillons d'eau de mer en Nouvelle Calédonie à l'intérieur du lagon à proximité de l'îlot Laregnère et à l'extérieur du lagon au niveau de la Fausse Passe d'Uitoé. | 108 |

| | |
|--|-----|
| Figure 34 : Comparaison la composition isotopique du bore ($\delta^{11}\text{B}$, ‰), la température et le pH à la surface de l'eau de mer à l'intérieur et à l'extérieur du lagon de Nouvelle Calédonie. | 109 |
| Figure 35 : Absence de variation de la composition isotopique du bore ($\delta^{11}\text{B}$, ‰) en fonction de la température (°C) des échantillons d'eau de mer analysés dans ce travail. | 110 |
| Figure 36 : Variation de la composition isotopique du bore ($\delta^{11}\text{B}$, ‰) en fonction de la température potentielle (°C) des échantillons d'eau de mer de la mission ISSS 2008 prélevés dans l'Océan Arctique et analysés dans ce travail. | 111 |
| Figure 37 : Variation de la composition isotopique du bore ($\delta^{11}\text{B}$, ‰) en fonction de la salinité des échantillons d'eau de mer analysés dans le cadre de cette étude. | 113 |
| Figure 38 : Variation de la composition isotopique du bore ($\delta^{11}\text{B}$, ‰) en fonction de la profondeur de prélèvement des échantillons d'eau de mer analysés dans le cadre de cette étude. | 114 |
| Figure 39 : Localisation géographique et composition des isotopes du bore des échantillons d'eau de mer prélevés en surface (0-50 m de profondeur). | 115 |
| Figure 40 : Localisation des stations hydrogra-phi-ques installées à Bonus Good Hope pendant les missions de GEOSECS en 1973, CIVA-1 en 1993 et Bonus Good Hope en 2008. | 116 |
| Figure 41 : Profils de la composition isotopique du bore pour les Stations 19 de la Section Super 1 et 62 de la section Super 4 prélevées pendant la mission Bonus Good Hope. | 116 |
| Figure 42 : Profil de salinité des masses d'eau où les profils des stations 18 (S1) et 62 (S4) ont été effectués pendant la mission Bonus Good Hope (2008). | 117 |
| Figure 43 : Image des bouteilles PEP portées par le ROV VICTOR 6000 GENAVIR/IFREMER pour l'échantillonnage d'eau de mer dans la mission BOBECO. | 117 |
| Figure 44 : Variabilité de la composition isotopique du bore de l'eau de mer en fonction de la profondeur calculées à partir de la valeur de référence obtenue par la méthode de dilution isotopique ($39,65 \pm 0,01$ ‰). Les profils ont été obtenus pendant les missions BOBECO et METEOR en 2011. | 118 |
| Figure 45 : Variabilité de la concentration élémentaire du bore B/Ca (mmol.mol^{-1}) dans l'océan global, toutes profondeurs confondues. | 121 |
| Figure 46 : En haut : résultats des mesures du rapport élémentaire B/Ca (mmol.mol^{-1}) pour tous les échantillons analysés dans cette étude. La barre d'erreur correspond à la reproductibilité externe obtenue et égale à 4 % (2σ). A gauche : valeurs du rapport B/Ca (mmol.mol^{-1}) (dans la barre colorée) dans | |

l'eau de mer en fonction de la profondeur (axe des ordonnées) et de leur composition isotopique du bore ($\delta^{11}\text{B}$, ‰, sur l'axe des abscisses).....122

Figure 47 : Variabilité du rapport élémentaire Li/Mg (mmol.mol^{-1}) dans l'océan global, toutes profondeurs confondues.....123

Figure 48 : En haut : résultats des mesures du rapport élémentaire Li/Mg (mmol.mol^{-1}) pour tous les échantillons analysés dans cette étude. La barre d'erreur correspond à la reproductibilité externe obtenue et égale à 3,5 % (2σ). A gauche : valeurs du rapport Li/Mg (mmol.mol^{-1}) (dans la barre colorée) dans l'eau de mer en fonction de la profondeur (axe des ordonnées) et de leur composition isotopique du bore ($\delta^{11}\text{B}$, ‰, sur l'axe des abscisses).....124

Figure 49 : Variabilité de la concentration élémentaire en magnésium (Mg/Ca, mmol.mol^{-1}), strontium (Sr/Ca, mmol.mol^{-1}) et uranium (U/Ca, $\mu\text{mol.mol}^{-1}$) des échantillons analysés.125

Figure 50 : Variabilité des concentrations élémentaires d'uranium (U/Ca, $\mu\text{mol.mol}^{-1}$) (en haut à gauche), magnésium (haut à droite) (Mg/Ca, mmol.mol^{-1}), strontium (en bas à droite) (Sr/Ca, mmol.mol^{-1}) dans l'eau de mer (barres colorées) en fonction de la composition en isotopes du bore ($\delta^{11}\text{B}$, ‰, sur l'axe des abscisses) et de la profondeur (sur l'axe des ordonnées).126

Figure 51 : Variabilité du rapport de concentrations élémentaires B/Ca (mmol.mol^{-1}) dans l'eau de mer dans la région de l'océan Atlantique Nord (en haut) et dans la région du plateau sibérien dans l'océan Arctique (en bas), toutes profondeurs confondues.127

Figure 52 : Variabilité du rapport de concentrations élémentaires Li/Mg (mmol.mol^{-1}) dans l'eau de mer dans la région de l'océan Atlantique Nord (en haut) et dans la région du plateau sibérien dans l'océan Arctique (en bas), toutes profondeurs confondues..128

Figure 53 : Localisation des échantillons de coraux profonds étudiés dans cette étude doctorale. Point vert : colonies de *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* en mer de Norvège.....134

Figure 54 : Culture des coraux profonds *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* utilisés pour la calibration de $\delta^{11}\text{B}$ en fonction du pH de l'eau de mer.135

Figure 55 : Exemples d'échantillons de culture à différents pH de *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa*. Les polypes encerclés se sont développés au cours de l'expérience (Berzunza Sanchez, 2011; Maier et al., 2013).....137

Figure 56 : Récifs coralliens visualisés par le robot dirigé depuis la surface VICTOR 6000 (Ifremer) (en haut à gauche) pendant la mission BOBECO leg 2 (2011).139

| | |
|--|-----|
| Figure 57 : Biodiversité des récifs coralliens profonds visualisés par le robot dirigé depuis la surface VICTOR 6000 (Ifremer) (en haut à gauche) pendant la mission ICE-CTD (2012). En haut à gauche, exemples d'échantillons prélevés par le ROV et remontés à bord..... | 141 |
| Figure 58 : Prélèvement des échantillons de <i>Madrepora oculata</i> et <i>Lophelia pertusa</i> en mer de Norvège par le submersible JAGO (IfM-GEOMAR) lors de la mission ARK/IIa-c. P..... | 142 |
| Figure 59 : Echantillon de <i>Madrepora oculata</i> prélevé en mer de Norvège. Cet échantillon a été étudié dans le cadre de ce travail doctoral pour reconstruire la variabilité passée du pH de l'eau de mer à partir de la composition isotopique du bore. | 144 |
| Figure 60 : Echantillon de <i>Lophelia pertusa</i> (en bas) prélevé en mer de Norvège. Cet échantillon a été étudié dans le cadre de ce travail doctoral pour reconstruire la variabilité passée du pH de l'eau de mer à partir de la composition isotopique du bore (Sabatier et al., 2012). | 145 |
| Figure 61 : Equilibre chimique entre les deux espèces de bore en solution, l'acide borique (B(OH) ₃) (B3) et l'anion borate (B(OH) ₄ ⁻) (B4) et les deux isotopes stables du bore (¹⁰ B et ¹¹ B). | 147 |
| Figure 62 : Distribution des deux isotopes du bore (¹⁰ B et ¹¹ B) en fonction du pH avec le facteur de fractionnement isotopique $\alpha_{B3-B4} = 1,027$ (Klochko et al., 2006).. | 149 |
| Figure 63 : Calibration du ratio molaire Li/Mg avec la température de l'eau de mer (Montagna et al., 2014). Tous les coraux, quelle que soit la température de l'eau de mer semblent s'aligner sur une relation exponentielle $Li/Mg \text{ (mmol/mol)} = 5.41 e^{(-0.049 \pm 0.002 T)}$ (Montagna et al., 2014). | 151 |
| Figure 64 : Rapport Li/Mg des échantillons de <i>Madrepora oculata</i> et <i>Lophelia pertusa</i> par rapport à la température de l'eau de mer. | 151 |
| Figure 65 : Courbes de calibration de coraux tropicaux et coraux profonds montrant la relation entre les isotopes du bore et le pH de l'eau de mer (Hönisch et al., 2004, 2007 ; Reynaud et al., 2004 ; Krief et al., 2010 ; Trotter et al., 2011 ; Anagnostou et al., 2012 ; McCulloch et al., 2012a). | 155 |
| Figure 66 : Représentation graphique de l'hypothèse de Hönisch et al. (2007). Les symboles correspondent aux espèces <i>Porites cylindrica</i> (carrés gris) (Hönisch et al., 2004), <i>Acropora nobilis</i> (carrés noirs) (Hönisch et al., 2004), <i>Acropora sp.</i> (carrés blancs) (Reynaud et al., 2004), <i>G. sacculifer</i> (cercles blancs) (Sanyal et al., 2001); <i>O. universa</i> (losanges noirs) (Hönisch et al., 2003) et la calcite inorganique (losanges blancs) (Sanyal et al., 2000). Les valeurs de pH sont données en échelle de l'eau de mer (SWS, « Seawater scale »). | 158 |
| Figure 67 : Droites de régression issues de la méthode de calcul du pH de l'eau de mer (Trotter et al., 2011). Toutes les espèces dont des courbes de calibration sont actuellement disponibles ont été | |

illustrées (Hönisch et al., 2004, 2007 ; Reynaud et al., 2004 ; Krief et al., 2010 ; Trotter et al., 2011 ; Anagnostou et al., 2012 ; McCulloch et al., 2012a).160

Figure 68 : Relation expérimentale entre les isotopes du bore et le pH de l'eau de mer obtenue pour les coraux de culture de type « Sample » (S). Les échantillons sont séparés par espèces *Madrepora oculata* (bleu) et *Lophelia pertusa* (orange).163

Figure 69 : Relation entre le pH de l'eau de mer et le $\delta^{11}\text{B}$ pour les échantillons de culture de type S (bleu clair) et les échantillons prélevés pendant les missions de ICE-CTD (violet) et BOBECO (rouge).164

Figure 70 : Echantillons de coraux profonds *Lophelia pertusa* et *Madrepora oculata* analysés pendant cette étude (en orange).166

Figure 71 : Absence de relation entre le $\delta^{11}\text{B}$ et le pH de l'eau de mer pour tous les échantillons de type Contrôle (C) des traitements A (280 $\mu\text{atm pCO}_2$, pH 8,2), B (390 $\mu\text{atm pCO}_2$, pH 8,1), C (750 $\mu\text{atm pCO}_2$, pH 7,8) et D (1000 $\mu\text{atm pCO}_2$, pH 7,6).168

Figure 72 : Relation entre le $\delta^{11}\text{B}$ et le pH de l'eau de mer pour tous les échantillons (C + S) des traitements A (280 $\mu\text{atm pCO}_2$, pH 8,2), B (390 $\mu\text{atm pCO}_2$, pH 8,1), C (750 $\mu\text{atm pCO}_2$, pH 7,8) et D (1000 $\mu\text{atm pCO}_2$, pH 7,6).168

Figure 73 : Sélection des échantillons de culture utilisés pour la proposition d'une calibration pour *Lophelia pertusa* et *Madrepora oculata*. Le faible nombre de points ne permet pas de proposer une calibration spécifique à chacune des espèces.170

Figure 74 : Calcul du pH biologique et de l'effet vital (Delta-pH, ΔpH , Trotter et al., 2011) à travers la composition isotopique de bore des échantillons de type S (en rouge) et de type C (en grisé). 170

Figure 75 : Relation expérimentale entre (A) la composition isotopique du bore ($\delta^{11}\text{B}$, ‰) et le pH de l'eau de mer et (B) le pH interne ou pH biologique (calculé à partir des isotopes du bore) et le pH de l'eau de mer.171

Figure 76 : Relation du Delta-pH (ΔpH) et le pH_T de l'eau de mer ($\text{pH}_{\text{EDM (T)}}$) des échantillons de culture des espèces *Lophelia pertusa* et *Madrepora oculata* et comparaison avec les données de la littérature pour les espèces *Desmophyllum dianthus* et *Lophelia pertusa*.174

Figure 76 : Reconstitution du pH de l'eau de mer obtenue par la méthode de Hönisch et al. 2007 et appliquée aux échantillons de *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* prélevés en mer de Norvège.....175

| | |
|--|-----|
| Figure 77 : Proposition d'un facteur de fractionnement isotopique (α_{B3-B4}) pour les espèces <i>Madrepora oculata</i> et <i>Lophelia pertusa</i> | 176 |
| Figure 78 : Morphologie d'un polype de corail Scléractiniaire (adapté de Cairns, 1981) (Lutringer-Paquet, 2005). | 177 |
| Figure 79 : Schéma représentant des polypes réunis par le tissu du coenosarc (Allemand et al., 2004). | 178 |
| Figure 80 : Organisation microstructurale de <i>Lophelia pertusa</i> (Rollion-Bard et al., 2010). | 180 |
| Figure 81 : Localisation de la région riche en COC de <i>Lophelia pertusa</i> (Blamart et al., 2007). En haut, image en microscopie photonique à lumière réfléchie d'une coupe transversale d'un polype de <i>Lophelia pertusa</i> (Blamart et al., 2007). | 181 |
| Figure 82 : Section transversale d'un polype de <i>Madrepora</i> (Reitner, 2005). | 182 |
| Figure 83 : Mesures isotopiques de $\delta^{13}C$ (‰, VPDB) (vert) et $\delta^{18}O$ (‰, VPDB) (rouge) des coraux <i>Madrepora oculata</i> et <i>Lophelia pertusa</i> prélevés en mer de Norvège. | 183 |
| Figure 84 : (A) Données de $\delta^{13}C$ de l'eau de mer ($\delta^{13}C_{EDM}$) en mer de Norvège (Gislefoss et al., 1998). La variabilité de $\delta^{13}C_{EDM}$ est maximale en surface et dans la couche de mélange, mais est considérablement réduite aux alentours de 300 m de profondeur (Gislefoss et al., 1998). (B) Localisation et gamme de variabilité de $\delta^{18}O$ de l'eau de mer ($\delta^{18}O_{EDM}$) (GISS Database) (Schmidt et al., 1999). (C) Profondeur et date des prélèvements d'échantillons d'eau de mer pour la détermination de $\delta^{18}O_{EDM}$ (GISS Database) (Schmidt et al., 1999). | 184 |
| Figure 84 : Corrélations $\delta^{13}C$ - $\delta^{18}O$ (‰, VPDB) mesurées sur <i>Madrepora oculata</i> (A et B) et <i>Lophelia pertusa</i> (C et D) prélevés en mer de Norvège. | 185 |
| Figure 86 : Relation entre le $\delta^{13}C$ et $\delta^{18}O$ (‰, VPDB) de <i>Lophelia pertusa</i> à échelle macrométrique (en haut, Blamart et al., 2005) et micrométrique (bas, Lopez Correa et al., 2010). | 187 |
| Figure 87 : Comparaison de la corrélation $\delta^{13}C$ - $\delta^{18}O$ (‰, VPDB) des échantillons <i>Madrepora oculata</i> et <i>Lophelia pertusa</i> prélevés en mer de Norvège avec celles provenant de la littérature (Rollion-Bard et al., 2003a, 2010 ; Blamart et al., 2005). | 188 |
| Figure 88 : Séries temporelles des isotopes stables $\delta^{11}B$ (‰) (violet), $\delta^{18}O$ (‰, VPDB) (rouge) et $\delta^{13}C$ (‰, VPDB) pour les échantillons <i>Madrepora oculata</i> (en haut) et <i>Lophelia pertusa</i> (en bas). | 190 |

| | |
|---|-----|
| Figure 89 : En haut, variabilité des isotopes de l'oxygène à l'échelle microscopique au sein d'une paroi de polype. Les zones de faible $\delta^{18}\text{O}$ (‰, VPDB) correspondent aux COC (appelée Zone de Minéralisation Précoce ou EMZ dans ce graphe) (Rollion-Bard et al., 2010). | 191 |
| Figure 90 : Corrélations $\delta^{11}\text{B}$ - $\delta^{18}\text{O}$ (A et C) et $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{11}\text{B}$ (B et D) des colonies <i>Madrepora oculata</i> (A et B) et <i>Lophelia pertusa</i> (C et D) prélevés en mer de Norvège. | 193 |
| Figure 91 : En haut, relations de corrélation entre Mg/Ca et U/Ca, Sr/Ca, B/Ca et P/Ca à échelle micrométrique dans le corail <i>Cladocora caespitosa</i> (Montagna et al., 2008). A gauche, corrélation hyperbolique entre les rapports de Mg/Ca et U/Ca dans le squelette de <i>Lophelia pertusa</i> (Lopez Correa et al., 2010). | 194 |
| Figure 92 : (A) Corrélation hyperbolique entre les rapports de concentrations élémentaires Mg/Ca (mmol/mol) et U/Ca ($\mu\text{mol.mol}^{-1}$) pour les échantillons <i>Madrepora oculata</i> et <i>Lophelia pertusa</i> prélevés en mer de Norvège. | 195 |
| Figure 93 : Covariation des séries temporelles de $\delta^{18}\text{O}$ (‰, VPDB) avec Mg/Ca (mmol.mol ⁻¹) (A et B) et U/Ca (mmol.mol ⁻¹) (C et D) mesurées sur <i>Madrepora oculata</i> (A et C) et <i>Lophelia pertusa</i> (B et D) prélevés en mer de Norvège. | 196 |
| Figure 94 : Equations obtenues par le logiciel <i>Analyseries</i> pour l'ACP sur les isotopes stables de l'échantillon de <i>Madrepora oculata</i> prélevé en mer de Norvège. | 199 |
| Figure 95 : Représentation vectorielle des axes d'inertie maximale pour l'échantillon <i>Madrepora oculata</i> | 200 |
| Figure 96 : La représentation des nuages de points en fonction des dimensions de l'ACP indique que les corrélations présentes dans les données d'origine ont bien été supprimées lors du processus d'ACP. | 200 |
| Figure 97 : Application d'une analyse en composante principale (Paillard et al., 1996) sur les isotopes stables du spécimen <i>Madrepora oculata</i> prélevé en mer de Norvège. | 201 |
| Figure 98 : Application d'une analyse en composante principale (Paillard et al., 1996) sur les isotopes stables du spécimen <i>Lophelia pertusa</i> prélevé en mer de Norvège. | 202 |
| Figure 99 : Taux nets de calcification de (A) <i>Madrepora oculata</i> et (B) <i>Lophelia pertusa</i> à différentes concentrations de pCO ₂ (μatm) mesurées avec la technique d'anomalie en alcalinité et la technique du poids sec (Chisholm and Gattuso, 1991; Spencer Davies, 1989) (Maier et al., 2013). | 205 |

| | |
|--|-----|
| Figure 100 : Taux nets de calcification mesurés pour les espèces (A) <i>Madrepora oculata</i> et (B) <i>Lophelia pertusa</i> (Maier et al., 2013). 4 mesures ont été réalisées à t = 0 (T1), t = 1 mois (T2), t = 2 mois (T3) et t = 4 mois (T4) depuis le début des traitements A (280 μ atm), B (390 μ atm), C (750 μ atm) et D (1000 μ atm). | 206 |
| Figure 101 : Corrélations entre les isotopes du carbone $\delta^{13}\text{C}$ (‰, VPDB), oxygène $\delta^{18}\text{O}$ (‰, VPDB) et bore $\delta^{11}\text{B}$ (‰) deux à deux pour l'échantillon <i>Lophelia pertusa</i> prélevé en mer de Norvège. L'âge croissant des polypes est indiqué par le sens de la flèche (Rollion-Bard et al., 2003a, 2010 ; Blamart et al., 2005, 2007). | 207 |
| Figure 102 : Corrélations entre les isotopes du carbone $\delta^{13}\text{C}$ (‰, VPDB), oxygène $\delta^{18}\text{O}$ (‰, VPDB) et bore $\delta^{11}\text{B}$ (‰) deux à deux pour l'échantillon <i>Madrepora oculata</i> prélevé en mer de Norvège. | 208 |
| Figure 103 : Les différentes pentes de la corrélation $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ (‰, VPDB) pour certains échantillons (droites de régression linéaires épaisses) indiquent la présence d'effets biologiques autres que l'effet cinétique lié au mode de dépôt de CaCO_3 lors du processus de biominéralisation. | 209 |
| Figure 104 : Aperçu de la variabilité morphologique des espèces de coraux profonds. Illustrations du <i>Report on corals – Deep-sea Madrepora ; Zoology Challenger Expedition, Part VII, 1880</i> , page 242, planche IX..... | 211 |
| Figure 105 : Aperçu de la variabilité morphologique des espèces de coraux profonds. Illustrations du <i>Report on corals – Deep-sea Madrepora ; Zoology Challenger Expedition, Part VII, 1880</i> , page 243, planche X. | 212 |
| Figure 106 : Aperçu de la variabilité morphologique des espèces de coraux profonds. Illustrations du <i>Report on corals – Deep-sea Madrepora ; Zoology Challenger Expedition, Part VII, 1880</i> , page 240, planche V. | 213 |
| Figure 107: Résumé des principales crises physico-chimiques et biologiques qui ont affecté les récifs coralliens au cours de l'histoire géologique de la Terre (Pandolfi et al., 2011). | 215 |
| Figure 108: Couplage de modélisations de CO_2 , Ω_a et pH sur des échelles courtes et longues de l'histoire géologique de la Terre (Pandolfi et al., 2011). | 216 |
| Figure 109 : Variabilité des isotopes du bore ($\delta^{11}\text{B}$, ‰) de coraux <i>Lophelia pertusa</i> prélevés dans les carottes sédimentaires ENAM 9915 (55°32'N, 15°40'W, 725 m de profondeur) et MD01 2454G (55°31'N, 15°39'W, 747 m de profondeur) (Douville et al., en prep). | 218 |
| Figure 110 : Localisation géographique de Røst Reef. | 221 |

| | |
|---|-----|
| Figure 111 : Images prises par le submersible Jago sur le Røst Reef en mer de Norvège au cours de la mission ARKIIa-c sur le navire océanographique Polarstern en 2007. | 221 |
| Figure 112 : Carte régionale des sites où des mesures de paramètres océanographiques (température, salinité, etc) sont disponibles dans les bases de données GLODAP et CARINA (points bleus) (Carbon Dioxide Information Analysis Center, 2012; Key et al., 2004). Les stations en rouge présentent des données de pH mesuré. Graphe ODV (Schlitzer, 2012). | 223 |
| Figure 113 : Reconstitution du pH de l'eau de mer à partir des isotopes du bore dans l'échantillon de <i>Madrepora oculata</i> prélevé en mer de Norvège. | 225 |
| Figure 114 : Reconstitution du pH de l'eau de mer à partir des isotopes du bore dans l'échantillon de <i>Lophelia pertusa</i> prélevé en mer de Norvège. | 226 |
| Figure 115 : (A) Données de pH pour la mer de Norvège à 300 m de profondeur à partir des bases de données GLODAP et CARINA pour Juillet 2002. (B) Profil de pH le long de la section de 66°N. Le corail est située dans la zone de pH= 8,02 unités pH pour Juillet 2002 (Key et al., 2004 ; Carbon Dioxide Information Analysis Center, 2012). Graphe réalisé par ODV (Schlitzer, 2012). | 227 |
| Figure 116 : Enregistrements de pH de l'eau de mer calculés à partir des isotopes du bore des échantillons <i>Madrepora oculata</i> (rose) et <i>Lophelia pertusa</i> (bleu). | 229 |
| Figure 117 : Pression partielle de CO ₂ dans l'eau de mer à 340 m de profondeur (pCO _{2-EDM}) calculée à partir du pH de l'eau de mer reconstituée. | 231 |
| Figure 118 : Représentation schématique du fonctionnement du Gyre Subpolaire de l'Océan Atlantique (NASPG, « <i>North Atlantic Subpolar Gyre</i> ») (http://skd.bccr.no/in-focus/heat-loss-strengthens-the-gyre-circulation/). | 233 |
| Figure 119 : Schéma de la circulation océanique des courants de surface dans l'Océan Atlantique Nord, superposée à une carte de la température de surface pendant le mois de Février 2010 (Reid et Valdés, 2011). | 235 |
| Figure 120 : Dynamique océanique à laquelle sont soumis les récifs coralliens signalés dans l'illustration, notamment le Røst Reef (Dullo et al., 2008). | 237 |
| Figure 121 : Bathymétrie des mers nordiques définissant la mer d'Islande, du Groenland et de Norvège (Aksenov et al., 2010). | 238 |

| | |
|--|-----|
| Figure 122 : Régressions linéaires entre l'alcalinité totale et la salinité d'échantillons d'eau de mer en mer de Norvège, montrant l'influence de deux types de masses d'eau (polaires et nord-atlantiques) dans le bassin norvégien (Bellerby et al., 2005). | 238 |
| Figure 123 : Taux de stockage du CO ₂ d'origine anthropique (C _{ANT}) (mol C.m ⁻² .an ⁻¹) et les principaux courants et masses d'eau qui participent à l'AMOC (Pérez et al., 2013). | 239 |
| Figure 124 : Courbe du haut : indice de NAO d'hiver (moyenne de l'indice de Décembre à Mars) moyennée à 3 ans (Hurrell, 1995; Hurrell and National Center for Atmospheric Research Staff, 2013). Courbe du bas : moyennes de 3 ans de l'extension vers l'ouest du Courant Norvégien Atlantique (NwAW, « <i>Norwegian Atlantic Water</i> ») au niveau de la Section russe S6 (65° 45'N) (Blindheim et al., 2000). ... | 240 |
| Figure 125 : Variabilité du pH reconstitué des échantillons prélevés en mer de Norvège par rapport à l'indice d'Oscillation Nord Atlantique (NAO) (Hurrell and National Center for Atmospheric Research Staff, 2013). | 242 |
| Figure 126 : Variabilité de la température de l'eau de mer reconstituée à partir du rapport Li/Mg (mmol.mol ⁻¹) (Montagna et al. 2014) des échantillons prélevés en mer de Norvège moyennées à 5 ans par rapport à l'indice d'Oscillation Nord Atlantique (NAO) (Hurrell and National Center for Atmospheric Research Staff, 2013). Le signal annuel de la NAO est moyenné à 5 ans. | 243 |
| Figure 127 : Séries temporelles de la température dans le NwAC entre le passage d'Ecosse et les Iles Féroé et le long de la côte norvégienne. Les données sont moyennées pour entre les 50 et 200m de profondeur. Les températures sont exprimées en déviation par rapport à la température moyenne de la période 1978-1998, où la saisonnalité de l'enregistrement a été enlevée (Furevik, 2001). | 244 |
| Figure 128 : Comparaison de la reconstitution de la température de l'eau de mer (°C) à partir du rapport Li/Mg (mmol/mol) (Montagna et al., 2014) pour les échantillons <i>Lophelia pertusa</i> et <i>Madrepora oculata</i> et l'enregistrement de la température de surface pour la station océanographique MIKE OSM (66°N, 2°E) (Hughes et al., 2011; Norwegian Meteorological Institute). | 244 |
| Figure 129 : Absence de variation saisonnière de la température à 300 m de profondeur en mer de Norvège. Les données proviennent de la base de données GLODAP (Key et al., 2004). | 246 |
| Figure 130 : Cartographie de la distribution du facteur de Revelle en 1994 moyenné pour les 50m supérieurs de la couche d'eau de surface (Sabine et al., 2004). | 247 |
| Figure 131 : Profils obtenus par des prélèvements CTD (leur localisation est signalée par des flèches grises dans la partie supérieure du graphe) dans le récif corallien Tisler Reef en mer de Norvège le 26 Septembre 2008 (Wagner et al., 2011). | 249 |

| | |
|--|-----|
| Figure 132 : Distribution de la profondeur de l'horizon de saturation de l'aragonite (en haut) et de la calcite (en bas) dans les océans (Feely et al., 2004). | 250 |
| Figure 133 : Saturation de l'aragonite dans l'eau de mer à 340 m de profondeur (Ω_a) calculée à partir du pH de l'eau de mer reconstituée..... | 251 |
| Figure 134 : Profil de la saturation de l'aragonite calculée à partir de mesures disponibles dans la base de données CARINA en Juillet 2002 (Carbon Dioxide Information Analysis Center, 2012). Le profil est situé à 66°N. | 252 |
| Figure 135 : Prédiction pour l'évolution future du pH en mer de Norvège. Prédiction linéaire déduite de la reconstitution effectuée sur deux colonies de coraux profonds (<i>Lophelia pertusa</i> en bleu et <i>Madrepora oculata</i> en rouge)..... | 254 |
| Figure 136 : Prédiction pour l'évolution future de la saturation de l'aragonite (Ω_a) en mer de Norvège..... | 255 |
| Figure 137 : Evolution de la saturation de l'aragonite au niveau du Røst Reef depuis les années 1850 à 2100 pour différents scénarios d'émission de CO ₂ atmosphérique. | 256 |
| Figure 138 : Différence de pH entre le pH modélisé pour l'année 2100 pour une modélisation tenant en compte l'augmentation de la température et une modélisation dite « de contrôle » ne tenant pas compte du changement de température d'ici 2100 (la différence de pH est ainsi positive)..... | 257 |
| Figure 139: (haut) Localisation géographique et profondeur des carottes sédimentaires Decors 27 et Decors 30 et des carottes sédimentaires étudiées dans la littérature (Cacho et al., 2001, 2006; Martrat et al., 2004; Toucanne et al., 2012). Graphe réalisé par ODV (Schlitzer, 2012)..... | 261 |
| Figure 140: (gauche) Vue d'ensemble de la carotte sédimentaire Decors 30 . Photo P. Montagna (CNR-ISMAR). | 261 |
| Figure 141: Image de la radiographie de la carotte sédimentaire Decors 27. Photo P. Montagna (CNR-ISMAR). | 262 |
| Figure 142: Série temporelle de la température de l'eau de mer à 347 m de profondeur reconstituée par le rapport de concentrations Li/Mg (Montagna et al., 2014) des échantillons Decors qui font l'objet de cette étude. | 264 |
| Figure 143: Ecart entre la température moyenne pendant la durée de l'Holocène et la température reconstituée pendant le Dernier Maximum Glaciaire (LGM, « <i>Last Glacial Maximum</i> ») selon les saisons (hivernale ou estivale)..... | 265 |

| | |
|--|-----|
| Figure 144: pH de l'eau de mer reconstitué à partir des isotopes de bore des échantillons Decors 27 et Decors 30 en mer Méditerranée..... | 267 |
| Figure 145: Comparaison des variations temporelles du pH _T de la mer Méditerranée à 347 m de profondeur à partir des coraux fossiles <i>Madrepora oculata</i> des carottes sédimentaires Decors 27 et Decors 30 avec celles obtenues à partir de foraminifères <i>Globerigerinoides ruber</i> en mer des Caraïbes (Foster, 2008) et dans l'Océan Atlantique équatorial (Hönisch and Hemming, 2005). | 269 |
| Figure 146 : Variation temporelle des valeurs $\delta^{13}\text{C}$ (‰, VPDB) dans les coraux fossiles <i>Madrepora oculata</i> issus de la carotte sédimentaire Decors 27. Les mesures des échantillons ont été dupliquées avec une incertitude finale de 0,1 ‰ pour le $\delta^{13}\text{C}$ (2 σ). | 269 |
| Figure 147: Comparaison de l'enregistrement de $\delta^{18}\text{O}$ (‰, VPDB) de coraux profonds issus de la carotte sédimentaire Decors 27 avec les enregistrements de $\delta^{18}\text{O}$ obtenus à partir des foraminifères <i>Uvigerina peregrina</i> (bleu) et <i>Uvigerina mediterranea</i> (gris) dans le passage Corse (Toucanne et al., 2012). | 271 |
| Figure 148: Correspondance de la température de l'eau de mer à 347 m de profondeur reconstituée par le rapport molaire Li/Mg (Montagna et al., 2014) avec les enregistrements de $\delta^{18}\text{O}$ à partir de foraminifères <i>Uvigerina peregrina</i> et <i>Uvigerina mediterranea</i> dans le passage de Corse (Toucanne et al., 2012). Les carottes sédimentaires Decors 27 et Decors 30 y sont représentées. | 271 |
| Figure 149 : Evolution animale dans son contexte géologique à la transition Néoprotérozoïque-Cambrien. Les nœuds de l'arbre sont placés aux âges estimés par la technique de l'horloge moléculaire (Peterson et al., 2004) | 278 |
| Figure 150 : Distribution temporelle (barres verticales) et apparition stratigraphique (disques noirs) des genres représentatifs de la faune d'Ediacara. | 280 |
| Figure 151 : Carte géologique de Namibie montrant la distribution des principaux éléments tectoniques et incluant la séquence stratigraphique de Nama (Grotzinger et al., 2005). | 281 |
| Figure 152 : Composition stratigraphique de la séquence de Nama, avec les deux sous-séquences de Kuibis et Schwarzrand (Ries et al., 2009). | 282 |
| Figure 153 : Comparaison des données de la composition isotopique du bore $\delta^{11}\text{B}$ (‰) de différents types de carbonates publiées dans la littérature (Paris et al., 2010). | 284 |
| Figure 154 : Variabilité temporelle du pH de l'eau de mer reconstitué à partir de la composition isotopique du bore dans des calcaires provenant de la séquence stratigraphique de Nama, en Namibie. | 285 |

| | |
|--|-----|
| Figure 155 : Enregistrements du $\delta^{13}\text{C}$ dans le CaCO_3 de différentes séquences sédimentaires Néoprotérozoïques (Ries et al., 2009). | 286 |
| Figure 156 : Effet de la température sur la variabilité du pH de l'eau de mer reconstituée à partir de la composition isotopique du bore dans des roches calcaires provenant de la séquence stratigraphique de Nama, en Namibie. | 287 |
| Figure 157 : Réseau mondial OCEANSites de stations océanographiques mesurant des douzaines de variables océanographiques, météorologiques, chimiques et biologiques et effectuant un suivi de toute la colonne d'eau (http://www.oceansites.org/). | 332 |
| Figure 158 : Changement de spéciation du bleu de thymol en fonction du pH. | 334 |
| Figure 159 : Différence entre le pH_T obtenu via la mesure spectrophotométrique du bleu de thymol ($\text{pH}_{(\text{BT})}$) et du pourpre de métacrésol ($\text{pH}_{(\text{pmc})}$) pour les missions BOBECO (en haut) et ICE-CTD (en bas). | 337 |
| Figure 160 : Valeurs d'alcalinité reportées dans la base de données de CARINA. | 337 |
| Figure 161 : Fonctionnement d'un spectromètre de masse à source plasma ICP-QMS (Coadic, 2012). | 349 |
| Figure 162 : A gauche, variation du coefficient de partage de la résine Amberlite IRA 743 ® en fonction du pH (Lemarchand, 2001). A droite, illustration de la vérification du pH de l'échantillon (ici pH 7-9) lors de la phase d'adsorption du bore à la résine échangeuse d'ions à l'aide de bandelettes de pH...352 | |
| Figure 163 : Rapport isotopique $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ (A) et concentration en bore (vue par l'intensité du signal de la solution de mesure (V)) (B) de deux échantillons d'eau Ultrapure MilliQ ® ayant subi une chimie d'extraction du bore par la méthode <i>batch</i> avec différentes quantités d'indicateur coloré rouge de phénol.. | 355 |
| Figure 164 : Apport de bore par la résine Amberlite IRA-743 ®. Trois échantillons d'eau Ultrapure MilliQ ® ont subi le protocole classique de la méthode <i>batch</i> (Douville et al., 2010) mais avec 20, 100 et 500 mg de résine. | 357 |
| Figure 165 : Impact de l'utilisation soude ou hydroxyde de sodium (NaOH) ou d'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) lors de la chimie d'extraction de bore par la méthode <i>batch</i> . Pour chaque échantillon, 5 ml de HNO_3 et 5 ml de NaOH ou NH_4OH à 1N, 4N et 6N ont subi le protocole classique de la méthode <i>batch</i> (Douville et al., 2010). | 358 |

| | |
|--|-----|
| Figure 166 : Composition isotopique du bore du corail ($\delta^{11}\text{B}$, ‰) du corail <i>Porites</i> EPI1 en fonction des bandes annuelles de croissance (la bande numéro 1 correspond à la surface du corail)..... | 360 |
| Figure 167 : (A) Résultats des mesures isotopiques du bore d'échantillons d'eau de mer prélevés pendant la campagne GEOTRACE Bonus Good Hope (sections Super 1 et 4, respectivement). (B) Valeurs $\delta^{11}\text{B}$ corrigées en considérant la valeur isotopique obtenue dans ce travail par dilution isotopique pour l'eau de mer NASS2 ($39,655 \pm 0,012\text{‰}$, droite noire) et en prenant en compte les biais isotopiques observés pour chacun des <i>batches</i> | 362 |
| Figure 168 : Représentation de la droite de régression obtenue entre la moyenne des valeurs isotopiques mesurées (axe des ordonnées) et celles théoriques (axe des abscisses) pour les 17 solutions préparées à partir des solutions standards NBS SRM 951, NBS SRM 952 et NASS2. | 366 |
| Figure 169 : Présentation des régressions linéaires obtenues par dilution isotopique pour la détermination de la composition isotopique du bore de l'eau de mer de référence NASS2. | 368 |
| Figure 170 : Etude de densité de fragments de <i>Lophelia pertusa</i> prélevés en mer de Norvège par un Scanner médical à 350 μm de résolution calibré à l'air (Hôpital privé Jacques Cartier, Massy Palaiseau). | 379 |
| Figure 171 : Photographie du scanner AST-RX du Muséum National d'Histoire Naturelle. | 380 |
| Figure 172 : Photographie du portoir d'échantillons du Scanner AST-RX du Muséum National d'Histoire Naturelle. | 380 |
| Figure 173 : Image de scan réalisé à 185 kV et à 5 μm de résolution. Aucune différence de niveau de gris n'a été mise en évidence dans la paroi de <i>Lophelia pertusa</i> | 382 |
| Figure 174 : Image de scan réalisé à 185 kV et à 7 μm de résolution. Aucune différence nette de niveau de gris n'a été mise en évidence au sein de la paroi de <i>Lophelia pertusa</i> | 382 |
| Figure 175 : Reconstitutions en trois dimensions de la morphologie des polypes des deux acquisitions réalisées par le tomographe AST-RX. | 383 |
| Figure 176 : Variation de la densité du squelette en fonction des variations de pCO_2 subies par les échantillons de culture (Berzunza Sanchez, 2011). | 384 |
| Figure 177 : Images en microscopie électronique à transmission (MET) (Vielzeuf et al., 2008). | 384 |
| Figure 178 : Schéma de désintégration des isotopes de l'uranium ^{238}U | 385 |

Figure 179 : Activité du plomb ^{210}Pb (échelle népérienne) sur les échantillons de *Madrepora oculata* (haut) et *Lophelia pertusa* (bas) prélevés en mer de Norvège (Sabatier et al., 2012).388

Figure 180 : Excès de ^{210}Pb en fonction de la concentration de manganèse des échantillons mesurée par ICP-QMS. L'échantillon de *Madrepora oculata* et la première branche de *Lophelia pertusa* sont légèrement contaminées par la présence d'oxydes de manganèse, à la différence des deuxième et troisième branches de *Lophelia pertusa* qui montrent des valeurs en Mn élevées (Sabatier et al., 2012). 389

Figure 181 : Série temporelle des variations de la teneur en ^{14}C (en pMC, pourcentage de carbone moderne) des eaux intermédiaires de la mer de Norvège déterminées à partir du corail profond *Madrepora oculata* (N. Tisnérat-Laborde, communication personnelle).....391

Figure 182 : Série temporelle des variations de la teneur en ^{14}C (en pMC, pourcentage de carbone moderne) des eaux intermédiaires de la mer de Norvège déterminées à partir du corail profond *Lophelia pertusa* (N. Tisnérat-Laborde, communication personnelle).....392

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des échantillons étudiés au cours de cette thèse: type d'échantillon et objectif de l'étude.67

Tableau 2 : Récapitulation des valeurs issues de l'exercice de inter-comparaison entre laboratoires proposé par Gonfiantini et al. (2003) et Tonarini et al. (2003) dans le cadre de l'étude de standards pour isotopie du bore de l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (IAEA, « *International Atomic Energy Agency* ») (Gonfiantini et al., 2003).76

Tableau 3 : Tableau de synthèse de l'analyse isotopique du bore des coraux de culture par le Neptune. Les séquences en gris clair correspondent au *batch* 1 et en gris foncé au *batch* 2.94

Tableau 4 : Stratégie analytique employée lors de la définition des *batches* pour l'analyse isotopique du bore des échantillons de culture. En raison du nombre d'échantillons, l'analyse a été réalisée en deux *batches* simultanément.138

Tableau 5 : Récapitulation des valeurs de calibration $\delta^{11}\text{B}$ (‰)-pH de l'eau de mer dans la littérature. Les espèces *Acropora*, *Acropora nobilis*, *Porites cylindrica*, *Porites* sp., *Stylophora pistillata* sont des coraux tropicaux à zooxanthelles (rouge).156

Tableau 6 : Caractéristiques statistiques des échantillons des coraux de culture : la moyenne, la médiane, l'écart type (2σ) et les valeurs minimum et maximum sont récapitulées dans ce tableau en fonction des espèces et du traitement de pH A (280 μatm pCO_2 , pH 8,2), B (390 μatm pCO_2 , pH 8,1), C (750 μatm pCO_2 , pH 7,8) et D (1000 μatm pCO_2 , pH 7,6) menés au cours de la culture.166

Tableau 7 : Tableau de synthèse de la composition isotopique du bore ($\delta^{11}\text{B}$, ‰), le pH et la saturation de l'aragonite des coraux de culture (*Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa*).167

Tableau 8 : pH de l'eau de mer, composition isotopique du bore ($\delta^{11}\text{B}$, ‰), pH biologique ($\text{pH}_{\text{biologique}}$) ou pH interne au niveau de l'espace extracellulaire de calcification du corail (Trotter et al., 2011) et delta-pH (ΔpH), qui correspond à la définition de l'effet vital, des coraux de culture (Trotter et al., 2011).169

Tableau 9 : pH de l'eau de mer, composition isotopique du bore ($\delta^{11}\text{B}$, ‰), pH biologique ($\text{pH}_{\text{biologique}}$) ou pH interne au niveau de l'espace extracellulaire de calcification du corail (Trotter et al.,

| | |
|--|-----|
| 2011) et delta-pH (Δ pH), qui correspond à la définition de l'effet vital, des coraux de culture (Trotter et al., 2011)..... | 172 |
|--|-----|

| | |
|--|-----|
| Tableau 10 : Récapitulatif des teneurs en B/Ca, Mg/Ca, Sr/Ca, U/Ca et P/Ca de <i>Cladocora caespitosa</i> (adapté de Montagna et al., 2008)..... | 192 |
|--|-----|

| | |
|--|-----|
| Tableau 11 : Tableau de synthèse des informations environnementales locales utilisées dans le cadre de cette étude et disponibles dans les bases de données GLODAP et CARINA (points rouges, Figure 113) (Key et al., 2004 ; Carbon Dioxide Information Analysis Center, 2012). | 222 |
|--|-----|

| | |
|--|-----|
| Tableau 12 : Ecart entre la température de l'eau de mer de surface au LGM et la température moyenne pendant l'Holocène, obtenues à partir de l'étude de dinokystes prélevés dans les carottes sédimentaires de Méditerranée occidentale (Rouis-Zargouni, 2010). | 264 |
|--|-----|

| | |
|--|-----|
| Tableau 13 : Récapitulation des valeurs analytiques obtenues pour la reconstitution paléo-océanographique à partir des carottes sédimentaires Decors 27 et Decors 30 dans le détroit Siculo-Tunisien. Les données de $\delta^{11}\text{B}$ ont été corrigées du biais isotopique lié à la chimie (Voir Chapitre 2.1.2). | 274 |
|--|-----|

| | |
|--|-----|
| Tableau 14 : Valeurs des coefficients d'extinction pour l'indicateur coloré pourpre de méta-crésol (Dickson, 2007) et pour le bleu de thymol (Zhang and Byrne, 1996). | 335 |
|--|-----|

| | |
|---|-----|
| Tableau 15 : Longueurs d'onde utilisées pour la mesure de A_1 et A_2 pour les indicateurs colorés pourpre de méta-crésol (Dickson, 2007) et le bleu de thymol (Zhang and Byrne, 1996). | 335 |
|---|-----|

| | |
|---|-----|
| Tableau 16 : Tableau de synthèse des valeurs de pH_T <i>in situ</i> et d'alcalinité totale et des incertitudes associées obtenues pour les eaux de mer collectées pendant la mission BOBECO (2011)...338 | 338 |
|---|-----|

| | |
|---|-----|
| Tableau 17 : Tableau de synthèse des valeurs de pH_T <i>in situ</i> , de l'alcalinité totale et des incertitudes associées obtenues pour les eaux de mer collectées pendant de la mission ICE-CTD (2012). | 339 |
|---|-----|

| | |
|---|-----|
| Tableau 18 : Concentrations élémentaires des standards carbonatés JCp-1 et JCt-1 issues des études de Inoue et al. (2004) et de l'exercice d'inter-comparaison de Hathorne et al. (2013). *Unités : mM/M (Sr/Ca, Mg/Ca) ; $\mu\text{M}/\text{M}$ (U/Ca, Ba/Ca, B/Ca, Li/Ca). | 342 |
|---|-----|

| | |
|--|-----|
| Tableau 19 : Synthèse d'autres standards utilisés pour la mesure des isotopes du bore de matériel naturel ou synthétique. NBS: « <i>National Bureau of Standards</i> » ; SRM: « <i>Standard Reference Material</i> » ; IRMM: « <i>Institute for Reference Materials and Measurements</i> » ; ERM: « <i>European Reference Material</i> » ; NIST: « <i>National Institute of Standards and Technology</i> » ; GSJ: « <i>Geological Survey of Japan</i> » ; IAEA : « <i>International Atomic Energy Agency</i> ». | 343 |
|--|-----|

| | |
|---|-----|
| Tableau 20: Synthèse des principaux spectromètres de masse utilisés pour la mesure précise du $\delta^{11}\text{B}$ et des incertitudes externes associées (2σ). | 347 |
|---|-----|

| | |
|---|-----|
| Tableau 21 : Impact de la quantité d'indicateur coloré rouge de phénol ajouté à un échantillon d'eau Ultrapure MilliQ [®] lors de la chimie par la méthode <i>batch</i> sur la concentration en bore (mesuré par l'intensité du signal (V)) et sur le rapport isotopique $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ | 354 |
|---|-----|

| | |
|---|-----|
| Tableau 22 : Influence du nettoyage du tube par du HNO_3 distillé avant la chimie d'extraction du bore par la méthode <i>batch</i> | 356 |
|---|-----|

| | |
|--|-----|
| Tableau 23 : Apport de bore par la résine Amberlite IRA-743 [®] . Trois échantillons d'eau Ultrapure MilliQ [®] ont subi le protocole classique de la méthode <i>batch</i> (Douville et al., 2010) mais avec un ajout de 20, 100 et 500 mg de résine. | 357 |
|--|-----|

| | |
|---|-----|
| Tableau 24 : Tableau récapitulatif du rapport isotopique et de l'intensité de signal (V) mettant en évidence l'impact de l'utilisation soude (NaOH) ou d'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) lors de la chimie d'extraction de bore par la méthode <i>batch</i> | 359 |
|---|-----|

| | |
|--|-----|
| Tableau 25 : Résultats des mesures isotopiques de bore pour un corail <i>Porites</i> EPI1. Ces mesures ont été réalisées afin d'évaluer l'effet de la quantité de bore prélevé sur la mesure des isotopes du bore par la méthode <i>batch</i> en prenant en compte le rapport entre la résine utilisée et la quantité de bore traitée. ... | 361 |
|--|-----|

| | |
|---|-----|
| Tableau 26 : Valeurs de la composition isotopique en bore $\delta^{11}\text{B}$ (‰) attendue ou théorique pour chacune des solutions issues du mélange de la calibration isotopique de l'eau de mer NASS2. | 365 |
|---|-----|

| | |
|--|-----|
| Tableau 27 : Valeurs $\delta^{11}\text{B}$ (‰) théoriques et mesurées pour les 17 solutions préparées en vue de déterminer la composition isotopique du bore de l'eau de mer de référence NASS2. Ces solutions sont issues de mélange des solutions standard NBS SRM 952, NBS SRM 951 et NASS2. | 367 |
|--|-----|

| | |
|---|-----|
| Tableau 28 : Incertitude de la pente des régressions linéaires entre les mesures isotopiques mesurées et attendues pour la détermination de la valeur isotopique de la NASS2, obtenues par la méthode des moindres carrés. | 371 |
|---|-----|

| | |
|--|-----|
| Tableau 29 : Récapitulation des valeurs de la composition isotopique du bore $\delta^{11}\text{B}$ (‰) de la NASS2 obtenues par les 3 mesures (LSCE1, LSCE2 et IPGP) et de la moyenne des 3 mesures des solutions de la dilution isotopique utilisées dans cette étude. | 371 |
|--|-----|

| | |
|--|-----|
| Tableau 30 : Synthèse des valeurs $\delta^{11}\text{B}$ d'eau de mer publiées par Foster et al. (2010) actualisée des dernières valeurs identifiées depuis 2010 (en italique). Un traitement statistique basé sur 3 tests 2σ successifs est également présenté. La médiane, la moyenne, l'écart type (2σ), l'erreur type et le nombre d'études considérées des valeurs avant et après analyse statistique sont listés dans la partie grisée du tableau. | 372 |
|--|-----|

Tableau 31 : Echantillons d'eau de mer analysés dans l'étude de Foster et al. (2010). Les échantillons proviennent des océans Pacifique, Atlantique et Austral. Deux mesures de $\delta^{11}\text{B}$ (‰) ont été effectuées. Pour chacune d'entre elles, les échantillons ont été mesurés en double, et leur moyenne calculée. La valeur de référence est calculée à partir de la moyenne finale des deux mesures. L'échantillon de la mer Méditerranée (le standard IAEA-B1) (Gonfiantini et al., 2003; Tonarini et al., 2003) a été mesuré 5 fois pendant la durée de l'étude et la valeur reportée correspond à la moyenne de toutes les mesures. Sa reproductibilité externe est de $\pm 0.19\text{‰}$. Finalement, les températures et la salinité de chacun des échantillons ont été extraites de Locarnini et al. (2006) (Adapté de Foster et al., 2010).....373

Tableau 32 : Tableau récapitulatif avec la source de tous les échantillons d'eau de mer analysées pour cette étude.....374

Tableau 33 : Résumés des objectifs des Campagnes océanographiques et des prélèvements des échantillons d'eau de mer qui ont été analysés dans le cadre de cette étude sur l'homogénéité de l'eau de mer.375

Liste des Abréviations

| | |
|-----------------------|---|
| A-AAIW | Eaux Antarctiques Intermédiaires de l'Atlantique Sud, « South Atlantic Antarctic Intermediate Water » |
| AMOC | Circulation méridionale de renversement des eaux nord-Atlantique, « Atlantic Meridional Overturning Circulation » |
| AT | Alcalinité totale |
| BIG | Bristol Isotope Group |
| BOBECO | Bay of Biscay Ecology |
| CaCO ₃ | Carbonate de calcium |
| CARINA | CARbon In the North Atlantic ocean |
| CDD | Dynodes Discrètes Compactes |
| CH ₄ | Méthane |
| CO ₂ | Dioxyde de carbone |
| COC | Centres de Calcification |
| $\delta^{11}\text{B}$ | Composition isotopique du bore |
| $\delta^{18}\text{O}$ | Composition isotopique de l'oxygène |
| $\delta^{13}\text{C}$ | Composition isotopique du carbone |
| d-DIHEN | demountable Direct Injection High Efficiency Nebulizer |
| DIC | Dissolved Inorganic Carbon, Carbone Inorganique Dissout |
| EGC | Courant Est de la mer du Groenland, « Eastern Greenland Current » |
| EIC | Courant Est Islandais « Eastern Icelandic Water » |
| E-NADW | Eau Profonde Nord Atlantique Est, « Eastern North Atlantic Deep Water » |
| ENAW | Courant Nord Atlantique Est, « Eastern North Atlantic Water » |
| EPOCA | European Project on Ocean Acidification |
| FS | Détroit de Fram, « Fram Strait » |
| GLODAP | Global Data Analysis Project |
| GSJ | Geological Survey of Japan |
| IPCC | Intergouvernemental Panel on Climate Change |
| H ₂ O | Eau |
| HNO ₃ | Acide nitrique |
| IAEA | International Atomic Energy Agency |
| ICE-CTD | Icelandic Coral Ecosystems, Climate and Thermocline Depth ocean circulation |
| ICP | Inductively Coupled Plasma |
| ICP-MS | Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer |
| ICP-QMS | Inductively Coupled Plasma Quadrupole Mass Spectrometer |
| ICTA | Instituts Universitaris d'Investigació Propis Institut de Ciència i Tecnologia Ambientals |
| IC | Courant d'Irminger, « Irminger Current » |

| | |
|--------------------|--|
| IFR | Axe entre l'Islande et les Iles Féroé, « Iceland-Faroe Ridge » |
| IPGP | Institut de Physique du Globe de Paris |
| IRD | Institut de la Recherche et du Développement |
| ISMAR-CNR | Institut de Sciences Marines du Conseil National pour la Recherche d'Italie |
| ISSS | International Siberian Shelf Study |
| LCDW | Eaux Circumpolaires Profondes Inférieures, « Lower Circumpolar Deep Water » |
| LDEO | Lamont Doherty Earth Observatory |
| LEGOS | Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiales |
| LOCEAN | Laboratoire d'Océanographie et du Climat: Expérimentations et Approches Numériques |
| LOV | Laboratoire Océanographique de Villefranche-sur-Mer |
| LSCE | Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement |
| MC-ICPMS | Multicollector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer |
| MEB | Microscope Electronique à Balayage |
| NAC | Courant Nord Atlantique, « North Atlantic Current » |
| NASPG | Gyre Subpolaire de l'océan Atlantique, « North Atlantic Subpolar Gyre » |
| NASS | North Atlantic Seawater Standard |
| NBS | National Bureau of Standards |
| NCC | Courant Côtier Norvégien, « Norwegian Coastal Water » |
| NH ₄ OH | Hydroxyde d'ammonium |
| NIST | National Institute of Standards and Technology |
| NRC | National Research Council of Canada |
| N-TIMS | Negative Thermal Ionization Mass Spectrometer |
| NwAC | Eaux Nord-Atlantiques norvégiennes, « Norwegian Atlantic Water » |
| O ₃ | Ozone |
| OCMIP | Ocean Carbon-Cycle Model Intercomparison Project |
| pH | Potentiel d'Hydrogène |
| pCO ₂ | Pression partielle de CO ₂ |
| POC | Particulate Organic Carbon, Carbone Organique Particulaire |
| P-TIMS | Positive Thermal Ionization Mass Spectrometer |
| RCP | Representative Concentration Pathways |
| ROV | Robot Opéré à Distance, « Remotely Operated Vehicle » |
| SEM | Erreur standard moyenne, « Standard Error Mean » |
| SIMS | Secondary Ion Mass Spectrometry |
| SRM | Standard Reference Materials |
| WGC | Courant Ouest de la mer du Groenland, « Western Greenland Current » |
| WNA | Courant Nord Atlantique Ouest, « Western North Atlantic Water » |
| W-NADW | Eau Profonde Nord Atlantique Ouest, « Western North Atlantic Deep Water » |



1 L'acidification des océans : « l'autre problème du CO₂ »

1.1 L'acidification des océans : un problème écologique majeur

1.1.1 Une émission de gaz à effet de serre sans précédents

La composition chimique de l'atmosphère est en constante évolution depuis la formation de la Terre. Cependant, des changements très rapides ont lieu depuis la moitié du XIX^{ème} siècle avec la révolution industrielle et l'utilisation de combustibles fossiles. Le carbone, jusqu'ici stocké dans des réservoirs relativement stables, comme les combustibles fossiles, est alors libéré dans l'atmosphère à la suite de sa combustion. La concentration atmosphérique de CO₂ est passée de 280 ppmv (parts par million et par volume) (IPCC, 2013) au début de l'ère industrielle à 400 ppmv en 2013 (Monastersky, 2013 ; Tans et al., 2014). Cette augmentation progressive s'est accélérée pendant les 50 dernières années pour atteindre des teneurs atmosphériques en CO₂ à un niveau qui n'a jamais été enregistré au cours des derniers 800 000 ans (Petit et al., 1999 ; Lüthi et al., 2008 ; Monnin et al., 2008). La concentration de CO₂ dans l'atmosphère pendant les 800 000 dernières années aurait oscillé entre 172 et 300 ppmv. D'autres études à partir de reconstitutions climatiques à l'aide du traceur géochimique des isotopes du bore dans les foraminifères indiquent que les niveaux actuels de CO₂ atmosphérique n'ont pas été atteints depuis au moins 2,1 millions d'années (Hönisch et al., 2009).

D'autres facteurs, comme le changement des terres dû à l'augmentation des monocultures et la réduction de la surface terrestre boisée, ont contribué à la hausse actuelle de la concentration atmosphérique de CO₂ (IPCC, 2013). L'accumulation de CO₂ d'origine anthropique dans l'atmosphère accentue l'effet de serre naturel lié aux gaz atmosphériques. Cet effet a pour conséquence des modifications du climat qui se superposent aux variations climatiques naturelles. Les gaz à effet de serre rejetés dans l'atmosphère absorbent le rayonnement infrarouge émis par la surface terrestre et contribuent à réchauffer l'atmosphère terrestre. Les autres gaz à effet de serre naturellement présents dans l'atmosphère sont la vapeur d'eau (H₂O), le méthane (CH₄), le protoxyde d'azote (N₂O), l'ozone (O₃) et, depuis quelques décennies, les gaz fluorés. La vapeur d'eau est à l'origine de 72 % de l'effet de serre naturel sur Terre. Bien qu'elle soit bien plus présente dans l'atmosphère que le CO₂, sa variabilité rapide, notamment avec la formation de nuages et le déplacement des masses d'air dépendant de la température, ont fait que le CO₂ est considéré comme la variable clé de la régulation du climat sur le long terme (IPCC, 2013). On estime que 74 % des émissions d'origine anthropique de gaz à effet de serre sont dues au CO₂. Le taux d'augmentation pendant les années 1990 était de 1,0 %.an⁻¹, alors que pendant les années 2000-2008 le taux d'augmentation de la concentration de CO₂ dans l'atmosphère était de 3,4 %.an⁻¹ (Le Queré et al., 2009).

1.1.2 Conséquences de l'augmentation de la concentration en CO₂ atmosphérique sur l'environnement

Le lien entre les quantités de CO₂ et la température au niveau de la surface terrestre a été mis en évidence par Arrhenius. Il démontre alors que les gradients de température pôle-équateur diminuent en cas de hausse de CO₂ atmosphérique et que la température augmente plus fortement aux pôles qu'à l'équateur. En effet, les variations de concentration atmosphérique des gaz à effet de serre et d'aérosols, ainsi que les changements du couvert terrestre et du rayonnement solaire influent sur le bilan énergétique du système climatique et contribuent aux changements climatiques (IPCC, 2013). Ainsi, l'accroissement de la concentration de CO₂ atmosphérique au cours des dernières décennies serait responsable d'une grande partie de l'augmentation de la température moyenne à la surface du globe, observée depuis le milieu du XX^{ème} siècle (IPCC, 2013).

Cependant, les processus impliqués sont complexes et le réchauffement climatique n'est qu'une des manifestations du changement climatique. Le devenir du CO₂ dans l'atmosphère a été longtemps mal compris, et la capacité de l'océan à l'absorber sous-estimée (Sabine et al., 2004). De 2000 à 2008, 29 % de la quantité de CO₂ émise ont été absorbés par la biosphère terrestre, 26% par les eaux de surface des océans et les 45 % sont restés dans l'atmosphère (Le Queré et al., 2009). Ce n'est qu'au cours des 20 dernières années que l'ampleur du changement de la chimie des carbonates dans l'océan dû à cette absorption est estimée à sa juste valeur. Ce processus, nommé « acidification des océans » agit en interaction avec d'autres conséquences du changement climatique, tels que la désoxygénation (Bopp et al., 2013) et le changement de la circulation océanique (Clark et al., 2002 ; Latif et al., 2006). Cette acidification des océans d'origine anthropique est aussi connue comme « l'autre problème du CO₂ » (« *the other CO₂ problem* »), moins médiatisé que le réchauffement climatique associé, mais tout aussi important pour l'équilibre terrestre global.

En Juin 2008, le projet EPOCA (Projet Européen sur l'Acidification des Océans, « *European Project on Ocean Acidification* ») a été mis en place dans le cadre du 7^{ème} Programme-Cadre de la Commission Européenne pour une durée de 4 ans. Ce projet a réuni 160 scientifiques de 32 institutions de 10 pays différents (Belgique, France, Allemagne, Islande, Italie, Pays-Bas, Norvège, Suède, Suisse et Angleterre). Les objectifs d'EPOCA étaient :

- déterminer la sensibilité des organismes marins, des communautés et des écosystèmes à l'acidification des océans ;

- intégrer les résultats de l'impact de l'acidification des océans sur les organismes marins dans des modèles biogéochimiques, pour mieux comprendre et prévoir les réponses de la Terre à l'acidification des océans ;
- identifier les changements de la chimie et la biogéographie des océans sur différentes échelles de temps.

Cette thèse s'inscrit dans le contexte du dernier objectif d'EPOCA, avec deux objectifs majeurs :

- reconstituer les fluctuations de pH durant l'ère Anthropocène à des localisations clé pour la circulation thermohaline mondiale. L'océan Atlantique Nord est une région clé dans la circulation thermohaline globale, principalement par la formation d'eau profonde, puis ensuite par l'apport des eaux de mer tropicales à la région Arctique. Cette région Arctique est particulièrement sensible à l'acidification de l'océan et a un rôle clé dans la régulation globale du climat ;
- documenter la variabilité naturelle du pH des océans avant l'Anthropocène, notamment avec l'objectif d'identifier la variabilité naturelle du pH de l'eau de mer et de la distinguer de la variabilité induite par l'Homme.

Pour accomplir ces objectifs, les archives naturelles carbonatées des coraux profonds puis la technique de paléo-reconstitution des pH à partir des isotopes du bore ont été utilisés. Le corail profond est un matériel idéal en raison de sa localisation en profondeur, qui permet de retracer avec précision l'acidification des océans au niveau des eaux intermédiaires.

Pour cela, au cours de ce travail doctoral, j'ai participé aux améliorations techniques et analytiques de l'extraction et de la mesure des isotopes du bore (Chapitre 2). Sachant que la signature isotopique du bore dépend de l'espèce de corail étudiée, une courbe de calibration a été établie pour les espèces les plus communes des récifs coralliens profonds : *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* (Chapitre 3). Dans le cas de ces deux espèces de coraux, la compréhension de la signification du signal isotopique de bore incorporé dans le squelette a aussi été améliorée, en tenant compte de modifications induites par l'activité biologique du corail (effet vital) (Chapitre 3). La méthode de reconstitution du pH de l'eau de mer a alors été appliquée sur des coraux profonds (Chapitre 4) ayant vécu :

- pendant les dernières décennies, afin d'étudier la variabilité du pH dues aux perturbations anthropiques ;

- pendant les derniers cycles glaciaires et le Crétacé, pour tester l'efficacité des mesures de bore à des échelles d'âge plus importantes.

1.1.3 Impacts de l'acidification des océans sur les écosystèmes marins

L'acidification des océans se définit comme la réduction du pH de l'océan due à l'absorption du CO₂ par les eaux de surface des océans, mais pouvant également résulter d'autres équilibres chimiques (e.g. sédimentation, productivité biologique, etc.) (Gattuso et Hanson, 2011).

Le pH global de la surface de l'océan a déjà diminué d'environ 0,1 unités de pH depuis le début de l'ère industrielle. La diminution progressive actuelle du pH de l'eau de mer qui est liée à l'augmentation du CO₂ atmosphérique a été mise en évidence dans les suivis temporels du pH de l'eau de mer (Bates, 2007 ; Bates et al., 2012 ; Dore et al., 2009 ; Byrne et al., 2010 ; Santana-Casiano et al., 2007 ; González-Dávila et al., 2010) et lors d'expéditions océanographiques (Byrne et al., 2010 ; Vázquez-Rodríguez et al., 2012). Au cours de l'évolution terrestre, le pH global de l'océan a significativement changé (Paris et al., 2010a ; Hönlisch et al., 2012 ; Pandolfi et al., 2011). Contrairement à ces variations naturelles qui ont eu lieu au cours des ères géologiques sur des millions d'années, les rejets anthropiques provoquent l'acidification des océans en quelques centaines d'années (Veron et al., 2009). En conséquence, l'impact de cette acidification sur la biodiversité et la capacité adaptative biologique restent pour l'instant inconnue (Veron, 2008). Des mécanismes de résilience ont été détectés chez certaines espèces (Rodolfo-Metalpa et al., 2011) (Figure 1), mais il existe une grande disparité des réponses selon les organismes, en particulier parmi les espèces calcifiées.

Le flux de CO₂ de l'océan à l'atmosphère pendant l'ère préindustrielle était de 70,6 Gt C.an⁻¹, alors que le flux de l'atmosphère vers l'océan était de 70 Gt C.an⁻¹ (IPCC, 2013). Depuis, le flux d'origine anthropique s'est superposé au flux naturel. On estime que les eaux de surface des océans ont déjà absorbé 118 Pg C, l'équivalent de 25 % du carbone généré par les activités humaines depuis 1800 (Sabine et al., 2004). De nos jours, l'océan continue à absorber une fraction importante du CO₂ émis dans l'atmosphère. Par exemple, environ $2,2 \pm 0,5$ Pg C.an⁻¹ ont été absorbés pendant la période 1990-2005, ce qui correspond à 27 % du total des émissions pendant cette période (Denman et al., 2007). Ainsi, les réservoirs terrestres et océaniques limitent l'augmentation actuelle du CO₂ dans l'atmosphère et, en conséquence, limitent les effets du changement climatique et de l'acidification des océans. La pompe thermodynamique et la pompe biologique des océans contribuent à diminuer la teneur atmosphérique en CO₂ d'environ un facteur 3. Si cette capacité d'absorption décroît, comme il est prédit pour de nombreuses régions,

notamment, dans l'océan Atlantique Nord (Thomas et al., 2007, 2008 ; Watson et al., 2009), les conséquences des émissions de CO₂ anthropique dans l'atmosphère n'en seront que plus lourdes sur les perturbations climatiques.

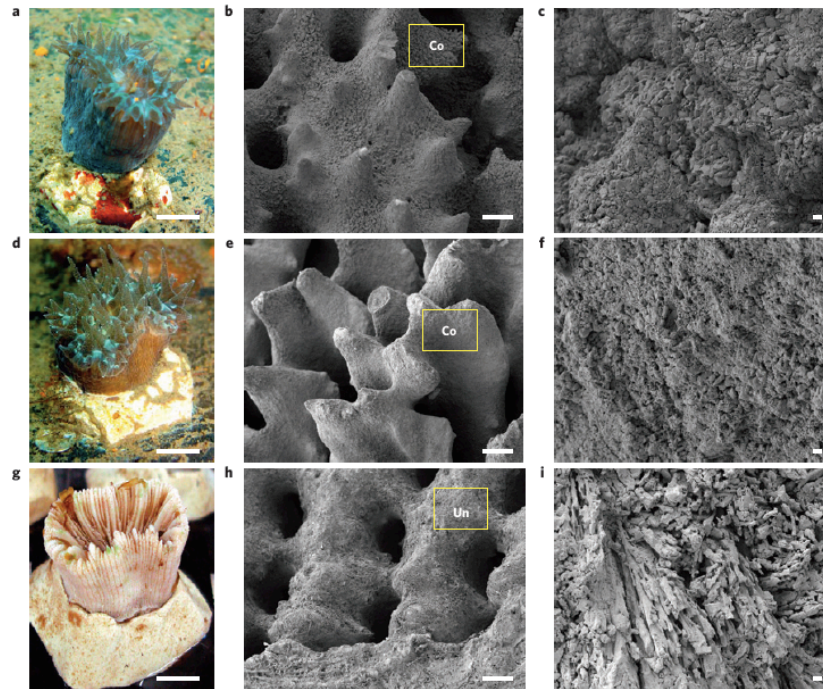


Figure 1 : Images de polypes de coraux *Balanophyllia europaea* exposés à des conditions acides naturelles sur le site d'activité volcanique d'Ischia (Italie), où un dégazage de CO₂ se produit de manière continue. Image du polype et détails de la structure interne de leur squelette obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB) après avoir été soumis pendant 7 mois à des conditions de 8.1 unités de pH (a-c) et 7.3 unités de pH (d-f). (g-i) Corail mort après avoir été mis en incubation 3 mois à 7.3 unités de pH. Le squelette protégé par du tissu organique (e) résiste mieux à la dissolution sous conditions acides (h). A droite, les microstructures visibles sur (e) sont considérablement émoussées après culture en conditions acidifiées (f), d'autant plus que le squelette n'est pas protégé par un tissu organique (i). Les échelles de pH sont données en échelle totale. Les échelles des photographies correspondent à 1 cm (a, d, g), 100 μ m (b, e, h) et 1 μ m (c, f, i) (Rodolfo-Metalpa et al., 2011).

1.1.4 Que nous réserve le futur ?

Des estimations globales effectuées à l'aide de différents modèles ont prévu une diminution de 0,3 à 0,4 unités de pH d'ici la fin du XXI^{ème} siècle (Caldeira et al., 2005 ; Orr et al., 2005 ; Bopp et al., 2013), allant jusqu'à -0,7 unités de pH en 2300 pour les eaux de surface, si les émissions de CO₂ persistent au rythme actuel ou diminuent de façon considérable dans les années

à venir (Caldeira et Wickett, 2003 ; Zeebe et al., 2008). Dans les régions polaires où la concentration en ion carbonate de l'eau de mer est faible en raison des basses températures, les modèles prévoient qu'à la fin du siècle, la concentration en ions bicarbonate atteindra un seuil critique en dessous duquel les eaux favoriseront la dissolution de l'aragonite dans la totalité de la colonne d'eau (Steinacher et al., 2009). Des régions polaires Arctiques subissent déjà cette sous-saturation de l'aragonite, certaines de façon saisonnière et d'autres tout au long de l'année (Bates et al., 2009 ; Yamamoto-Kawai et al., 2009). Dans l'océan Austral, les eaux de surface deviendront sous-saturées par rapport à l'aragonite lorsque la concentration atmosphérique de CO₂ atteindra 450 ppmv (McNeil et Matear, 2008).

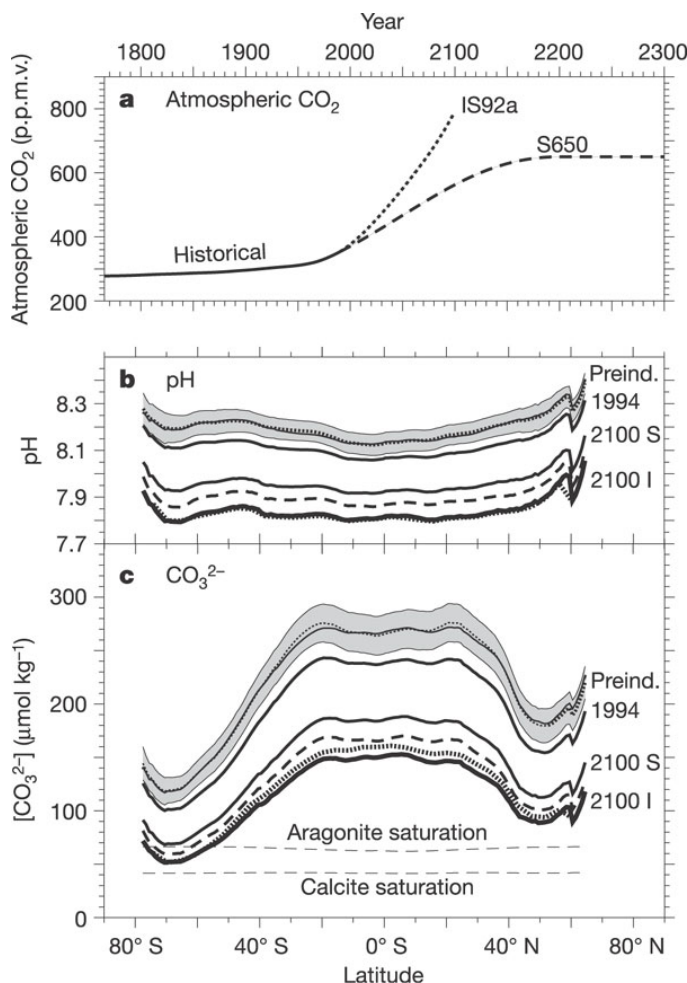


Figure 2 : Augmentation de la concentration atmosphérique de CO₂ et diminution du pH de surface des océans au niveau global ainsi que la concentration d'ions carbonates (Orr et al., 2005). (a) Concentrations de CO₂ utilisées pour forcer le modèle (13 OCMIP) sur la période industrielle (« *historical* » dans le texte) et pour deux scénarios futurs : IS92a (nommé « I » dans b et c) et S650 (nommé « S » dans b et c). (b, c) Augmentation du pH de l'eau de mer de surface et de la concentration en ions carbonate, également en surface. Les résultats sont exprimés comme des moyennes globales pour l'océan préindustriel (zones grisées supérieures) et pour les données de 1994 (deuxième ligne en partant du haut). Les autres lignes représentent le résultat de plusieurs modèles (pour plus de détails voir Orr et al., 2005).

L'apport de modèles permet de prédire les effets liés à l'acidification des océans et d'autres processus également liés aux émissions de CO₂ atmosphérique tels que le réchauffement des masses d'eau, leur désoxygénation ou la modification de la circulation thermohaline (Bopp et al., 2013) (Figure 3) sous différents scénarios qui ont été proposés par l'IPCC

(« *Intergovernmental Panel on Climate Change* ») en fonction d'une gamme de facteurs environnementaux et socioéconomiques (IPCC, 2013). Il ressort de ces travaux de modélisation que l'incertitude associée à la modélisation de la diminution globale de pH de l'eau de mer est minime comparée à celles des autres processus associés au changement climatique actuel (Bopp et al., 2013) (Figure 3). En revanche, les impacts à moyen ou long terme de la chute de pH conjugués au réchauffement des masses d'eau, à la modification de la circulation thermohaline ou à la désoxygénation des masses d'eau sur la biogéochimie ou biologie marine restent aujourd'hui peu étudiés (Gattuso et Hanson, 2011).

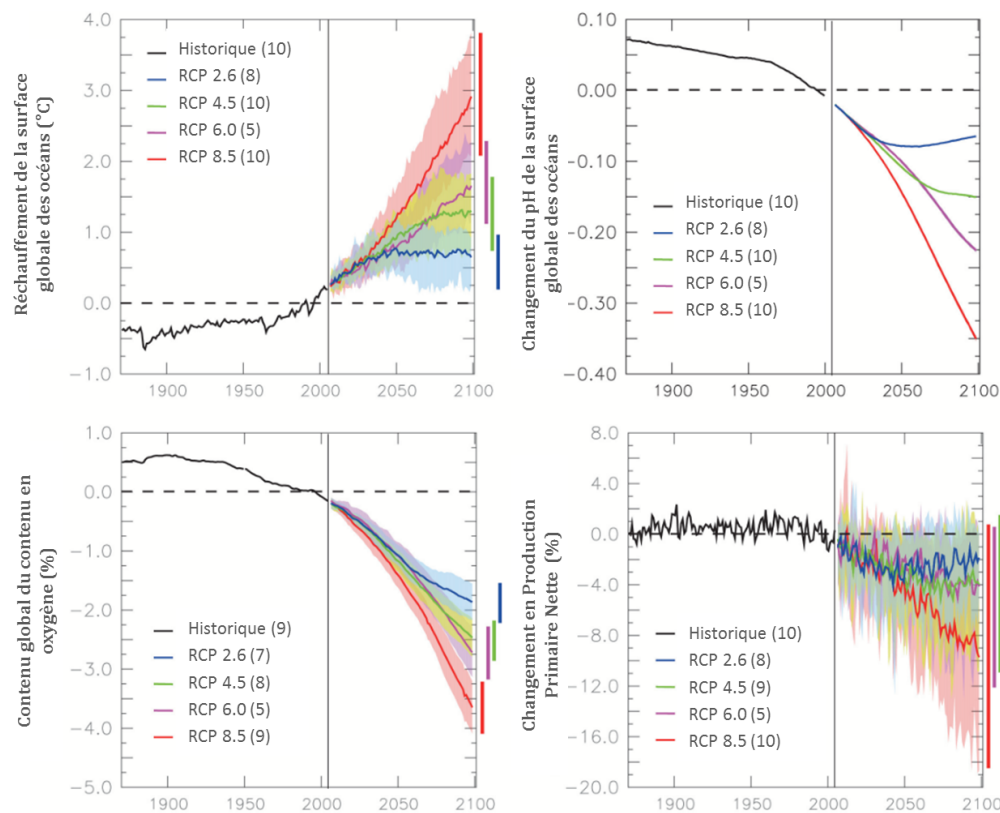


Figure 3 : Évolution de la température, du pH, du contenu en oxygène (% O₂) et de la production primaire nette à la surface globale de l'océan à partir de modélisations de 10 modèles pendant la période 1870-2100, utilisant les scénarios de changements climatiques de l'IPCC (ou selon les sigles anglaises RCP, « *Representative Concentration Pathways* ») (IPCC, 2013). Les aires grisées correspondent à la déviation standard de la moyenne des simulations. L'incertitude des modélisations sur l'acidification des océans est minime par rapport aux autres paramètres étudiés. Figure adaptée de Bopp et al. (2013).

1.2 Les mécanismes physiques, chimiques et biologiques contrôlant l'acidification des océans

1.2.1 Le pH de l'eau de mer

Le proton n'existe en solution aqueuse que sous forme hydratée H^+ (H_2O_n), n prenant diverses valeurs. Il est souvent représenté comme H_3O^+ . Le pH est un indice permettant de mesurer l'activité de l'ion hydrogène dans une solution. En milieu aqueux, le pH s'exprime selon une échelle logarithmique, dite échelle de pH, de 0 à 14 unités (pour plus de détails, voir l'Annexe 7.1.1 en page 327) :

$$pH = -\log[H^+] \quad \text{Équation 1}$$

L'acidité des océans s'exprime en fonction de la concentration d'ions hydrogène ; plus il y a de protons, plus les conditions sont acides. La concentration d'ions hydrogène ne peut être mesurée directement. On mesure alors le pH opérationnel : la différence de potentiel entre deux électrodes ou l'absorption d'un indicateur coloré dans la solution à mesurer (Dickson et al., 2007).

L'eau de mer possède des particularités qui doivent être prises en compte lors de la mesure et le calcul du pH. Pour des concentrations ioniques importantes, l'activité ne peut plus être assimilée à la seule concentration en ions hydrogène et on doit tenir compte de la force des autres ions présents dans l'eau (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001). Lorsque la mesure est effectuée avec des électrodes, la mesure du pH doit être calibrée à partir de solutions tampon faites avec de l'eau de mer synthétique (Dickson et al., 2007).

En fonction des ions qui impactent fortement le pH de l'eau de mer et qui sont inclus dans la définition de $[H^+]$, le pH est exprimé selon différentes échelles de pH. Les trois équations suivantes résument les trois échelles utilisées : l'échelle libre (« *free scale* ») (pH_F), l'échelle totale (pH_T), et l'échelle de l'eau de mer (pH_{SWS}) (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001) (Annexe 7.1.2 en page 328).

$$pH_L = -\log_{10}[H^+]_F \quad \text{Équation 2}$$

$$pH_T = -\log_{10}([H^+] + [HSO_4^-]) = -\log_{10}[H^+]_T \quad \text{Équation 3}$$

$$\text{pH}_{\text{SWS}} = -\log_{10}([\text{H}^+]_{\text{F}} + [\text{HSO}_4^-] + [\text{HF}])$$

Équation 4

Comme l'échelle pH_L omet la contribution des ions sulfate, elle diffère significativement des autres échelles de pH. Par convention, les mesures de pH se font à 25°C (Dickson et al., 2007), ce qui permet de comparer les mesures entre elles. Les valeurs de pH sont alors exprimées dans l'échelle pH_{SWS-25}. Pour obtenir le pH_T, la mesure de pH_{SWS-25} doit être corrigée par la température, la pression et la salinité de l'eau de mer.

1.2.2 Le devenir du CO₂ dans l'océan : les particularités physico-chimiques du milieu marin

Le carbone contenu dans les océans, incluant tous les organismes qui les peuplent, représentent environ 95 % du carbone du système Terre, y compris l'atmosphère (Holmén, 2000). Les océans jouent donc un rôle de réservoir primordial sur le cycle du carbone à moyen et à long terme.

L'échange océan-atmosphère en CO₂, la solubilité et la distribution du CO₂ dans les océans dépendent de facteurs :

- physiques, comme la circulation océanique et le mélange de la colonne d'eau impliquant notamment différents gradients de température ou de salinité ;
- chimiques, comme la chimie des carbonates dans le milieu marin ;
- biologiques, comme la productivité biologique ou encore la minéralisation de la matière organique dans la colonne d'eau.

Ces facteurs physiques, chimiques et biologiques sont les responsables des trois mécanismes qui agissent comme des pompes de CO₂ atmosphériques : la pompe physicochimique ou de solubilité (Figure 4, équation 1), la pompe biologique ou pompe de carbone organique et la contre-pompe CaCO₃ (Figure 4, équations 2 et 3).

La pompe physico-chimique de l'océan

La molécule de CO₂ dissoute dans l'eau de mer existe sous trois formes : la forme aqueuse indissociée (CO_{2(aq)}) et deux formes ioniques, le bicarbonate (HCO₃⁻) et le carbonate (CO₃²⁻) (pour un résumé sur la composition chimique de l'eau de mer voir Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001 et Fabry et al., 2008). L'acide carbonique (H₂CO₃) ne représente que 0,3 % de la

1. L'acidification des océans : « l'autre problème du CO₂ »

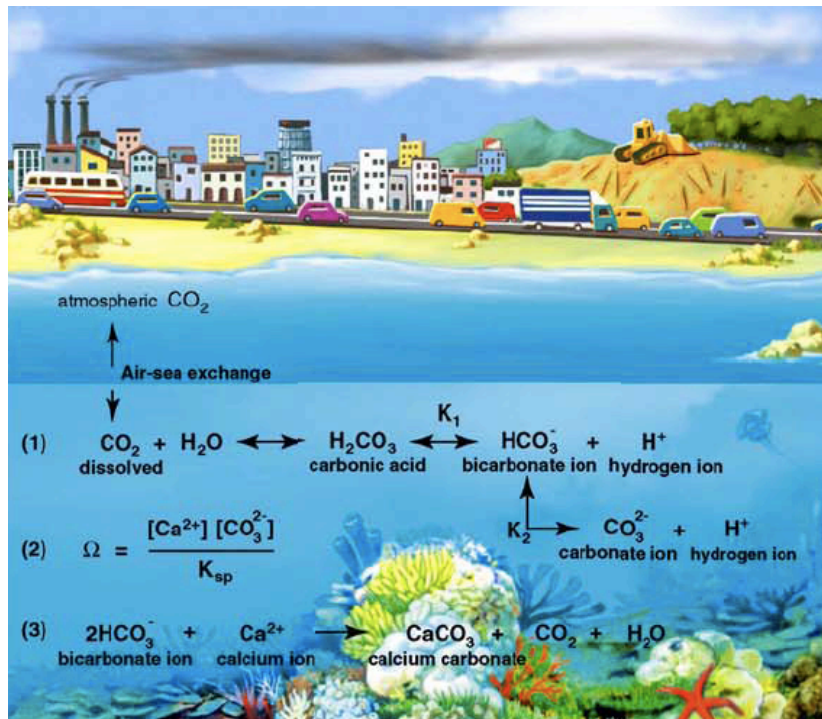
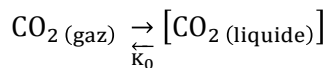


Figure 4: Principales réactions du CO₂ lors de sa solubilisation dans l'eau de mer. La libération de protons lors de l'hydratation du CO₂ dans l'eau de mer entraîne une acidification des océans (équation 1). De même, l'horizon de saturation et les réactions de calcification (équations 2 et 3) peuvent être directement affectées par l'absorption de CO₂ par l'eau de mer (Adapté de Pelejero et al., 2010).

concentration totale de CO_{2(aq)} (Figure 5). La somme de ces quatre spéciations dissoutes dans l'eau de mer de CO₂ forme le réservoir carbone inorganique dissout (« *dissolved inorganic carbon* ») ou DIC, C_T, TCO₂ ou encore ΣCO_2 . La forme HCO₃⁻ constitue l'essentiel du DIC au pH de l'eau de mer (~85 %). Les 15 % restants correspondent à la forme CO₃²⁻, considérée comme essentielle dans la calcification des organismes marins (Figure 5) (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001 ; Fabry et al., 2008).

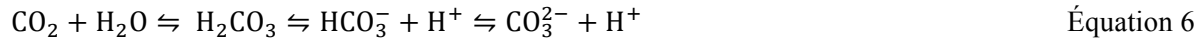
En équilibre thermodynamique, le CO₂ gazeux suit la loi d'Henry (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001). Cette loi établit une relation entre la pression partielle d'un corps pur gazeux et sa fraction molaire dans un solvant, et mesure ainsi la solubilité d'un gaz dans un solvant liquide avec lequel celui-ci est en contact.



Équation 5

K₀, le coefficient de solubilité du CO₂, dépend de la température et de la salinité (Figure 5) (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001). Lors de sa dissolution dans l'eau de mer de surface, le CO₂ réagit avec une molécule d'eau et forme du H₂CO₃. L'acide carbonique se dissocie en anions

HCO₃⁻ et en anions CO₃²⁻. De plus, l'excès de protons réagit avec les anions CO₃²⁻ pour former des ions HCO₃⁻ (Figure 4, équation 1).



La dissociation du CO₂ atmosphérique en CO_{2(aq)}, CO₃²⁻ et HCO₃⁻ dans l'eau de mer implique que l'augmentation résultant de la concentration en CO₂ gazeux de l'eau de mer soit inférieure au taux de CO₂ absorbé par l'eau de mer. Cet « effet de tampon chimique » correspond à ce que l'on appelle le puits de carbone de l'océan (Feely et al., 2001 ; Sabine et al., 2004 ; IPCC, 2013) et permet de maintenir le pH de l'eau de mer basique, en dépit de l'absorption de CO₂ atmosphérique. L'effet tampon dépend des changements de la pression partielle de CO₂ (pCO₂) et du rapport entre le DIC et l'alcalinité totale (AT) (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001, Wolf-Gladrow et al., 2007). L'AT se définit comme une mesure de la charge ionique de l'eau de mer :

$$\text{AT} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B(OH)}_4^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] + \text{autres composés mineurs} \quad \text{Équation 7}$$

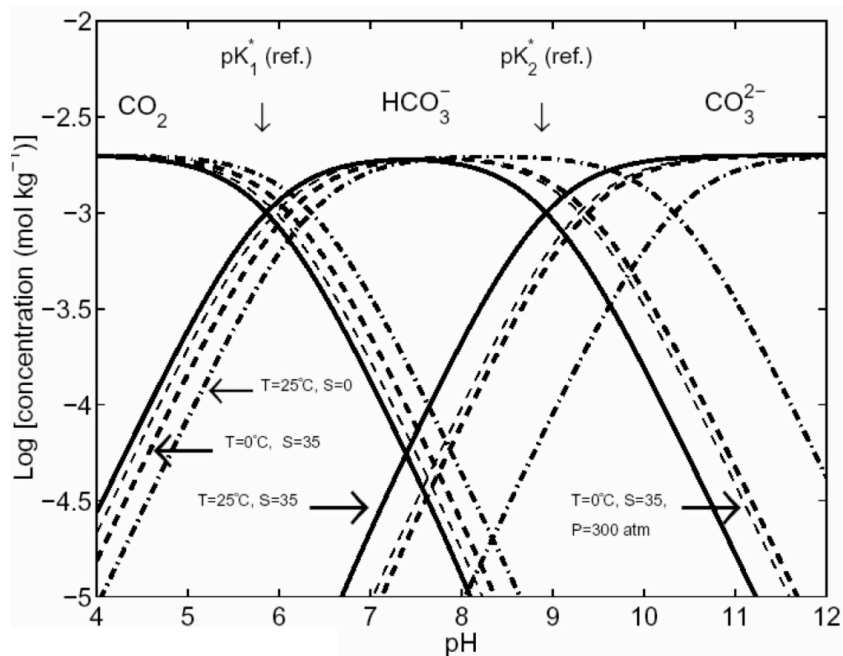


Figure 5 : Diagramme de Bjerrum représentant le système des carbonates en fonction du pH de l'eau de mer. DIC = 2,1 mmol.kg⁻¹ à une salinité de 35 et T = 25°C. Les valeurs pK₁* et pK₂* utilisées sont 8,60 et 13,22 respectivement (DOE, 1994). Les différents figurés correspondent aux modifications associées à un changement de pression, de température et/ou de salinité (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001).

La solubilité du CO₂ est influencée par les paramètres environnementaux, en particulier, par tous les facteurs qui modifient l'échange de CO₂ entre l'atmosphère et la surface de l'océan comme les conditions météorologiques, la pression de l'air qui varie avec la latitude, la température de l'eau de mer et sa composition chimique, sa profondeur et les courants océaniques

caractéristiques d'une région donnée (Feely et al., 2001 ; The Royal Society, 2005 ; Thomas et al., 2007).

Les masses d'eaux froides superficielles des hautes latitudes de l'océan Atlantique, caractérisées par de fortes valeurs en DIC (l'absorption de CO₂ est plus importante à de faibles températures), sont entraînées par la circulation thermohaline et plongent en profondeur sous l'effet de la densité (Figure 6). Pendant leur trajet, ces eaux accumulent le DIC formé au sein des colonnes d'eau sous lesquelles elles circulent. Les concentrations en DIC sont en effet 10 à 15 % plus élevées dans les eaux profondes qu'à la surface. Elles sont également moins élevées dans l'océan Atlantique que dans l'océan Indien, les concentrations les plus élevées se situant dans les vieilles eaux profondes de l'océan Pacifique Nord. L'upwelling des eaux océaniques profondes, provoqué par le vent ou la topographie, ramène vers la surface des eaux chargées en DIC, se traduisant en un dégagement de CO₂ vers l'atmosphère (Feely et al., 2008, Friedrich et al., 2012). De plus, l'apport d'eau douce causé par la fonte des calottes glaciaires peut facilement modifier le rapport DIC/AT de l'eau de mer, faisant de ces régions des zones particulièrement sensibles aux changements du cycle du carbone (Zeebe, 2012).

La pompe biologique de l'océan

Après équilibration avec l'eau de mer, le CO₂ absorbé pendant la photosynthèse ou libéré pendant la respiration, constitue une boucle du cycle du carbone associée à la productivité biologique (Figure 6). L'absorption de CO₂ par les organismes marins photosynthétiques crée un déficit de CO₂ océanique. Alors, le CO₂ atmosphérique aura d'autant plus tendance à se dissoudre dans l'eau de mer. Ce processus associé à la productivité primaire du phytoplancton marin est appelé pompe biologique (Figure 6). La plupart de ce CO₂ absorbé et transformé en carbone organique par le phytoplancton est recyclé près de la surface (Figure 6). La fraction restante liée à la mort ou à la consommation de ces organismes (de l'ordre de 30 %) alimente le flux de carbone organique particulaire (POC) dans la colonne d'eau en direction de l'océan profond. Dans les eaux profondes le POC peut être reconverti (reminéralisé) en CO₂ par les bactéries marines ou atteindre le fond de la mer et être stocké dans les sédiments. Seulement 0,1% environ du POC atteint les sédiments marins (Feely et al., 2001) (Figure 6). Ce processus constitue les réseaux trophiques marins et est limité par la turbidité et par la disponibilité de nutriments. 20% du taux d'échange de CO₂ entre l'atmosphère et la surface de l'océan serait dû directement à sa solubilité influencée par les paramètres physico-chimiques. L'essentiel du carbone échangé est donc sous l'effet de la pompe biologique (Matthews et Caldeira, 2008). La mobilisation du CO₂, assurée par la production primaire, a pour effet d'augmenter le pH des eaux de surface, tandis que l'addition de CO₂ par la respiration abaisse le pH, entraînant une variation de pH diurne observée dans les systèmes très productifs.

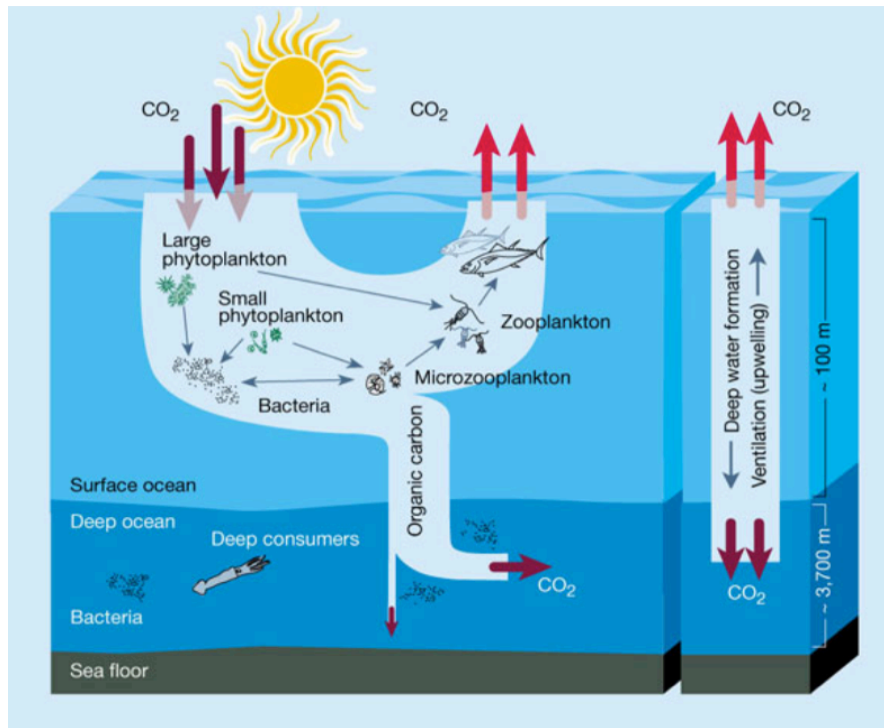


Figure 6 : Schéma représentant la pompe biologique de l'océan. L'activité photosynthétique du phytoplancton consomme du CO₂, alors que la respiration des organismes en libère. Ce CO₂ peut être échangé avec du CO₂ atmosphérique. Lorsque les organismes meurent, les résidus organiques sont entraînés dans l'océan profond, où ils peuvent être reminéralisés (par des bactéries au niveau du plancher sédimentaire notamment), sédimentés ou entraînés par la circulation thermohaline. C'est ainsi que les eaux qui plongent dans les profondeurs de l'océan Atlantique Nord sont riches en CO₂ (Chisholm, 2000).

La contre-pompe de CaCO₃

La contre-pompe de CaCO₃ (Figure 4, équations 2 et 3) résulte du bilan entre la production et la dissolution du carbonate de calcium, à partir de l'équilibre chimique suivant :



On définit ainsi la saturation de l'eau de mer (Ω) par rapport au CaCO₃ comme le rapport entre l'activité ionique et la solubilité stœchiométrique (Morse et Mackenzie, 1990). La solubilité de CaCO₃ est proportionnelle à la pression et inversement proportionnelle à la température. En conséquence, elle augmente en fonction de la profondeur de l'océan. Il existe une profondeur,

1. L'acidification des océans : « l'autre problème du CO₂ »

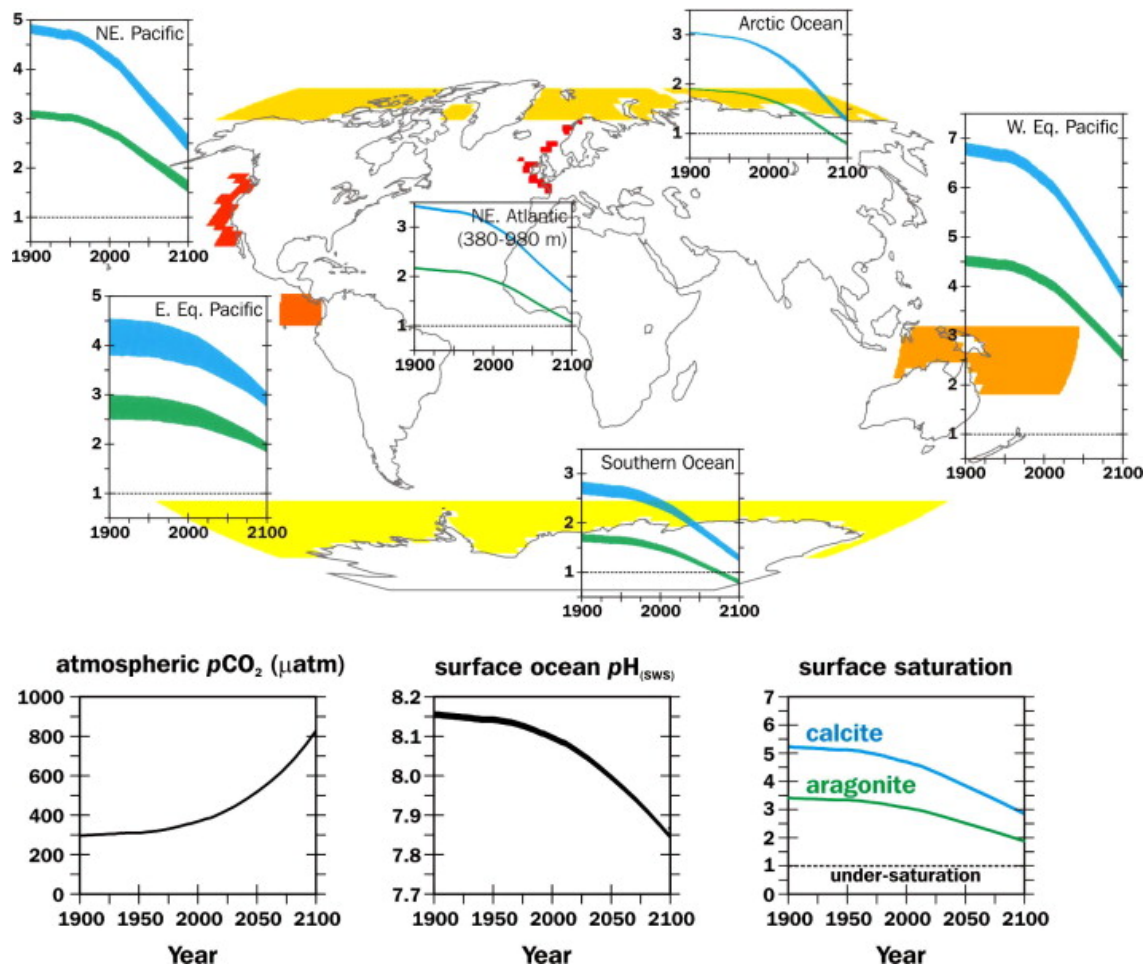


Figure 7 : Variations régionales de la chimie des carbonates (saturation de l'aragonite, Ω_a , et de la calcite, Ω_c) à la surface des océans modernes et comparaison avec les changements prévus dans l'océan global issus de la modélisation sous le scénario SRES A2 jusqu'en 2100 (en bas : pression partielle de CO₂, pH puis Ω_c et Ω_a à la globalité de la surface des océans). Pour chacune des régions identifiées (océan Arctique, océan Austral, marge nord-est Pacifique, océan Atlantique Nord-Est (500-1000 m de profondeur), océan Pacifique Ouest équatorial et l'océan Pacifique Est équatorial), l'épaisseur des traits bleus et verts indique la variabilité saisonnière de Ω_c et Ω_a respectivement. L'évolution de la saisonnalité est propre à chaque région en raison de la conjonction de facteurs tels que les changements de la stratification de la colonne d'eau, la circulation océanique, l'apport d'eau douce par la fonte des glaces, et la non-linéarité de l'échelle de saturation. Les régions pour lesquelles la variabilité annuelle de Ω_c et Ω_a sont calculées, sont colorées en rouge et orange (Barker et Rigdwell, 2012).

frontière naturelle nommée horizon de saturation au-dessus de laquelle le CaCO₃ peut se former, mais en dessous de laquelle le CaCO₃ se dissout (Morse et Mackenzie, 1990). Si $\Omega = 1$, le solide et la solution sont en équilibre. Si $\Omega < 1$ la solution est sous-saturée et a lieu la dissolution du CaCO₃. Au contraire, si $\Omega > 1$, la solution est sursaturée et la précipitation de CaCO₃ se produit

(Morse et Mackenzie, 1990). La précipitation du CaCO₃ dans l'océan supérieur due à l'élaboration de squelettes calcaires par les organismes marins crée des conditions moins alcalines, réduisant ainsi la capacité de l'océan supérieur à absorber le CO₂ atmosphérique (Keyplas et al., 2006).

Comme le taux de calcification des organismes calcifiants est directement lié à l'état de saturation du carbonate dans l'eau de mer (Gattuso et al., 1998), la plupart des études sur les conséquences écologiques de l'acidification des océans se sont focalisées sur l'état de saturation du carbonate dans l'eau de mer. En effet, si l'état de saturation du CaCO₃ change comme il est prédit qu'il change en conséquence de l'absorption du CO₂ par l'eau de mer (Orr et al., 2005 ; Steinacher et al., 2009 ; Orr, 2011), on peut prédire des changements importants dans le développement et la survie de ces organismes marins ainsi que sur les écosystèmes marins dont ils en sont la base (Figure 7) (Hofmann et al., 2011).

1.3 Les traceurs géochimiques

1.3.1 Les variations temporelles du pH de l'eau de mer au cours du passé

Même si le taux d'absorption de CO₂ par l'eau de mer peut être calculé en fonction du taux de CO₂ atmosphérique (en utilisant le facteur tampon de l'eau de mer de surface et en supposant que les eaux de surface aient le temps de s'équilibrer avec l'atmosphère (Orr, 2011)), les mesures directes de pH de l'eau de mer au cours du temps sont peu nombreuses et datent du début des années 80. Cela est lié au fait qu'avant les années 80, la mesure précise du pH (aujourd'hui avec une précision meilleure que 0,01 unités de pH) n'était pas réalisée en routine pendant les campagnes océanographiques (Annexe 7.1.3, page 331).

Deux approches complémentaires peuvent être utilisées pour remonter aux conditions de pH de l'océan dans le passé et pallier le manque de mesures *in situ* :

- les simulations du cycle du carbone du passé par des exercices de modélisation (Zeebe, 2012) ;
- les reconstitutions à partir d'archives naturelles, notamment à partir de foraminifères (Foster, 2008 ; Hönlisch et al., 2009), de coraux (Pelejero et al., 2005 ; Wei et al., 2009 ; Douville et al., 2010 ; Shinjo et al., 2013) ou à partir du niveau de CO₂ présent dans les bulles d'air emprisonnées dans les carottes

glaciaires (Petit et al., 1999 ; Monnin et al., 2001 ; Lüthi et al., 2008 ; Siegenthaler et al., 2005).

De nombreux facteurs, comme les variations de la chimie des carbonates ou des variations de température, peuvent causer ces variations naturelles de pH au cours du temps (Veron, 2008 ; Veron et al., 2009 ; Hönlisch et al., 2012 ; Zeebe, 2012) et leur effets synergiques sont encore mal compris (Friedrich et al., 2012 ; Bopp et al., 2013). Ainsi, ces variations environnementales vont impacter l'état d'équilibre en pCO₂ entre les eaux de surface et l'atmosphère, et la région sera alors une source de CO₂ (si la pCO₂ atmosphérique est faible) ou au contraire, un puits (si la pCO₂ dans l'eau de mer est faible, cela favorisera l'absorption de CO₂ atmosphérique par l'océan) (Sabine et al., 2004 ; Thomas et al., 2008 ; Watson et al., 2009).

Cette variabilité se retrouve aussi à l'échelle régionale. Ainsi, des régions de la surface terrestre sont plus affectées par des phénomènes d'upwelling qui remontent à la surface de l'océan des eaux froides et riches en CO₂, comme dans certaines régions côtières (Feely et al., 2008) ou les Iles Galapagos (Friedrich et al., 2012). Des régions favorables au développement de la productivité biologique primaire sont aussi susceptibles de subir des changements de pH saisonniers importants (Secrétariat de la Convention sur la Diversité Biologique, 2010). Au contraire, d'autres ne subissent que de faibles variations interannuelles de la chimie des carbonates, comme par exemple les régions tropicales (Friedrich et al., 2012). Cette hétérogénéité spatiale et temporelle du pH de l'eau de mer peut altérer au niveau régional les impacts de l'acidification des océans sur les écosystèmes d'organismes calcifiants (Feely et al., 2004 ; Sabine et al., 2004 ; Keyplas et al., 2006 ; Friedrich et al., 2012 ; Turley et Gattuso, 2012). La baisse de la valeurs de saturation de l'aragonite actuellement observée dans la plupart des océans à l'échelle globale est déjà supérieure à la variabilité naturelle (Friedrich et al., 2012). Il est donc essentiel de connaître l'ordre de grandeur de la variabilité naturelle du pH de l'eau de mer, afin de mieux connaître le rôle du pH sur les écosystèmes marins et d'identifier les paramètres qui le déterminent, tels que la température, la circulation thermohaline et les courants de masses d'eau à l'échelle locale, régionale et globale. Comprendre la variabilité du passé permet de mieux appréhender la variabilité du futur.

1.3.2 Les paléo-reconstitutions ou la quantification des variabilités climatiques du passé

Les paléo-reconstitutions ont pour but de quantifier les conditions environnementales passées qui n'ont pas fait l'objet de mesures instrumentales. Ces données nous sont nécessaires pour prédire l'impact potentiel de l'acidification de l'océan, ainsi que d'autres processus physico-

chimiques. L'utilisation conjointe de différentes approches comme la modélisation, les reconstitutions climatiques du passé et l'expérimentation, permettra de mieux comprendre le fonctionnement de la Terre et d'améliorer les projections.

Lors de la formation de leur squelette, les organismes calcifiants incorporent des éléments chimiques présents dans l'eau de mer sous forme de carbonate de calcium. L'étude de ces éléments chimiques du squelette permet de retrouver les propriétés physico-chimiques de l'eau de mer lors de la formation du carbonate de calcium. Ces éléments sont appelés traceurs géochimiques, ou en anglais « *proxies* ».

Une multitude de paléo-reconstitutions de nombreux traceurs de paramètres environnementaux tels que la température de l'eau de mer, le CO₂ atmosphérique ou la circulation océanique au cours de périodes géologiques ont déjà été effectuées. Les carbonates biogéniques de foraminifères, coccolites et coraux sont communément employés. Pour établir une variabilité environnementale à partir d'un traceur géochimique, les archives naturelles doivent être datées afin d'établir un modèle d'âge. Les méthodes les plus employées sont la famille des isotopes de l'uranium et du thorium, le radiocarbonate (¹⁴C) et les isotopes du radon et du plomb.

1.3.3 Les coraux profonds et leur intérêts paléo-océanographiques

Découverte des coraux profonds

La première description de coraux profonds remonte à la seconde moitié du XVIII^{ème} siècle. E. Pontoppidan, zoologiste et théologien danois, fit une description du corail profond *Lophelia pertusa* (1756) que des pêcheurs norvégiens lui avaient confié. Linné s'inspira de cette première description pour l'intégrer, deux ans plus tard, à sa classification.

Dans les années 1850, le développement des moyens de communications téléphoniques lié à la mise en place des câbles sous-marins entre l'Europe continentale, les Iles Britanniques et les Etats-Unis et l'avancée des connaissances sur les écosystèmes marins directement liée aux grandes expéditions océanographiques de la fin du XIX^{ème} siècle, permit de mettre en évidence la colonisation des fonds marins par les coraux profonds. Au XX^{ème} siècle, le développement des techniques acoustiques marines, l'exploration en submersible ainsi que l'utilisation du chalutage en eau profonde a permis d'avoir une vision plus large de la diversité de ces écosystèmes ainsi que de leur distribution à l'échelle de la planète. Les coraux profonds sont ubiquitaires (Figure 10) (Cairns et al., 2007 ; Murray et al., 2009). Les zones qui hébergent le plus grand nombre d'espèces de coraux profonds sont :

1. L'acidification des océans : « l'autre problème du CO₂ »

- les mers qui sont bordées par les Philippines, Nouvelle Calédonie et Nouvelle Guinée (120-157 espèces) ;
- les Antilles (81 espèces) ;
- le nord-ouest de l'océan Indien (79 espèces).

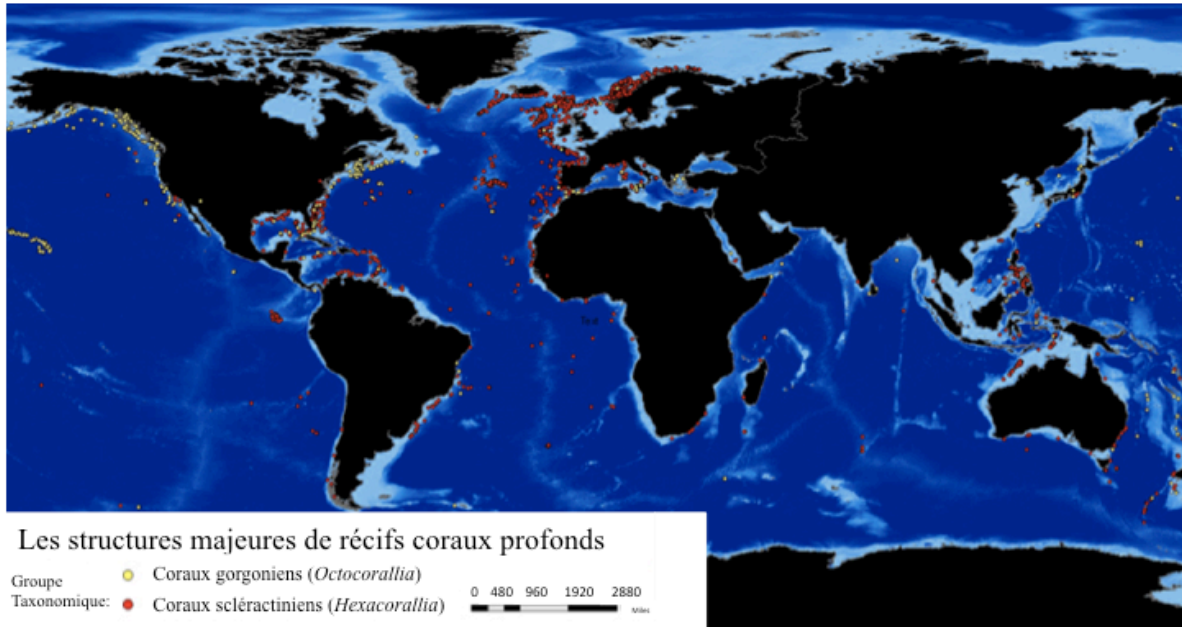


Figure 8 : Les coraux profonds occupent tous les océans du monde, mais ils sont plus abondants le long de la marge est de l'océan Atlantique Nord. Cette carte a été actualisée en fin 2011 (adaptée de *Smithsonian National Museum of Natural History*, <http://ocean.si.edu/deep-sea-corals>).

On compte aussi 64 espèces au Brésil et 51 au sud-ouest de l'océan Indien. En termes d'abondance, c'est la côte nord-est de l'océan Atlantique qui contient le plus grand nombre de récifs coralliens profonds (Cairns et al., 2007 ; Murray et al., 2009) (Figure 8). Cette région est particulièrement importante dans l'étude du climat terrestre global et de l'hémisphère nord car c'est le lieu de formation des eaux profondes par le processus de convection thermohaline. Il faut noter que la densité sur les marges continentales européennes est probablement liée à la plus grande densité de reconnaissance par submersible.

Conditions favorables au développement des coraux profonds.

Le développement des coraux profonds nécessite des conditions environnementales dont les grands traits qui sont de mieux en mieux appréhendés depuis une vingtaine d'années (Davies

et al., 2008 ; Roberts et al., 2006, 2009 ; Rengstorf et al., 2013 ; Robinson et al., 2013) et qui sont récapitulés ici. Les coraux profonds, de la même façon que leurs analogues tropicaux, habitent et/ou construisent des récifs coralliens profonds. Ces récifs tendent à former des "provinces" où les conditions hydrodynamiques et les ressources alimentaires favorisent leur croissance et leur reproduction (Roberts et al., 2006, 2009). Les coraux ont ainsi besoin d'un substrat dur afin que leur larve puisse s'y fixer et se développer. Le substrat le plus commun se présente sous la forme de zones indurées, mais ils peuvent aussi se fixer sur du matériel rocheux. Le facteur déterminant pour être ou non support de coraux est la rigidité du substrat, qui doit être capable de supporter une grande colonie assujettie à de forts courants marins, et non la nature de ce substrat.

Les coraux profonds sont en règle générale des espèces à stratégie K adaptées à un environnement stable (en opposition des espèces à stratégie R, qui sont généralement de grande taille et de développement lent, avec une descendance réduite). Au delà des conditions de saturation de l'aragonite qui sont essentielles dans la distribution géographique des coraux profonds (McCulloch et al., 2012a, Secrétariat de la Convention sur la Diversité Biologique, 2010), d'autres facteurs vont déterminer la distribution géographique des coraux profonds et favoriser leur croissance.

La température de l'eau de mer est sans doute le facteur le plus important. Par règle générale, les coraux profonds habitent des eaux dont la température est comprise entre 4 et 12°C (Roberts et al., 2006, 2009), ce qui correspond à des profondeurs de 50 à 1000 m. Ce n'est pas la pression hydrostatique qui contrôle la distribution des coraux profonds mais l'apport d'eau froide. Chaque espèce possède un optimum de croissance qui lui est propre à une température donnée, ce qui explique la distribution bathymétrique et latitudinale des coraux profonds. La stabilité de la thermocline semble être importante sur la distribution géographique des coraux sur le long terme (White et al., 2010). En effet, le fort gradient vertical de densité associé à la thermocline permanente et la forte pente du talus continental où s'installent les coraux profonds, favorisent la présence de forts courants hydrodynamiques, et donc la croissance des coraux par une augmentation de la remobilisation de sédiments et de matière organique (White et al., 2010). Les coraux profonds se nourrissent notamment de matière organique provenant de la couche de mélange de surface, qui abrite la productivité biologique primaire. La courantologie doit être forte pour assurer l'apport nutritif et en éléments vitaux tels que l'oxygène et l'élimination des déchets toxiques. Les coraux profonds se concentrent généralement dans les zones exposées à de forts courants ; s'ils sont flabellés, le plan est perpendiculaire au courant.

La salinité et l'apport en oxygène sont considérés constants dans les eaux profondes et ne sont pas considérés comme facteur déterminant dans la distribution des coraux profonds en tant

que tels. Cependant, le couple salinité et température des masses d'eau est déterminant pour la localisation des coraux profonds (Dullo et al., 2008). En effet, les coraux se situent dans des eaux de mer caractérisées par une surface isopycnale (caractérisée par la même anomalie de densité potentielle) de $27,5 \pm 0,15 \text{ kg.m}^{-3}$ (Dullo et al., 2008). La densité de l'eau de mer (représentée par la variable de l'anomalie de densité potentielle, σ_θ) est une fonction non linéaire qui dépend de la pression ou profondeur, la température et la salinité (Dullo et al., 2008 ; Rossby et al., 2009). Ce paramètre océanographique est important car il permet de comparer les propriétés physicochimiques des masses d'eau et de mieux comprendre les processus de mélange (Dullo et al., 2008). Ces mélanges sont favorisés au sein de surfaces de même densité (Dullo et al., 2008).

Les coraux profonds croissent dans les régions qui réunissent tous ces paramètres environnementaux (Roberts et al., 2006, 2009). Pour ces raisons, ils sont souvent présents dans des zones caractérisées par des eaux froides et salées : par exemple les zones de upwelling ou d'autres zones de mélange de masses (Dullo et al., 2008 ; White et al., 2010).

1.4 Les isotopes stables du bore : traceurs naturels du pH de l'eau de mer sur les coraux profonds

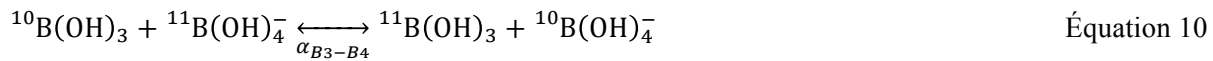
1.4.1 Le bore et ses isotopes

Le bore est l'élément chimique de numéro atomique 5 (colonne IIIb du tableau de Mendeleïev), de configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^1$. Le bore est trivalent et les liaisons qui se forment ont tendance à être covalentes. Il ne possède qu'un seul état redox (+3) rendant ainsi sa spéciation indépendante de l'état redox du milieu dans lequel il se trouve. Le bore est classé lithophile, il se retrouve majoritairement dans la croûte terrestre où il est très souvent lié à l'oxygène sous forme trivalente ou tétravalente. Dans ce cas, le bore est très soluble (semblable au sodium) et très volatil.

Le bore possède deux isotopes stables, le ^{10}B et le ^{11}B . Les abondances relatives sont de 80,18 % pour le ^{11}B et de 19,82 % pour le ^{10}B . Les deux isotopes présentent un comportement chimique et des propriétés d'adsorption aux surfaces différentes. Par ailleurs, 14 isotopes non stables, de masse comprise entre 6 à 21, ont été identifiés, tous avec des durées de vie très courtes, la plus longue étant celle de ^8B soit $7,7 \times 10^{-1} \text{ s}$. ^{12}B a une demi-vie de $2,02 \times 10^{-2} \text{ s}$, et tous les autres ont une demi-vie inférieure à $1,7 \times 10^{-2} \text{ s}$. L'isotope à la demi-vie la plus courte est le ^7B , avec seulement $1,50 \times 10^{-22} \text{ s}$. Les isotopes en dessous de la masse 10 se désintègrent en hélium via un bref passage en béryllium, alors que ceux au-dessus de la masse 11 deviennent du carbone.

1.4.2 Le fractionnement isotopique du bore : influence du pH dans la composition isotopique du bore des carbonates

En solution, le bore se trouve sous deux spéciations : l'acide borique (B(OH)₃), à géométrie planaire, et l'anion borate (B(OH)₄⁻), à géométrie tétraédrique (Équation 10). Cette différence géométrique va créer un comportement chimique différent des deux espèces (Lemarchand et al., 2007). Ces deux espèces chimiques sont particulièrement enrichies par les deux isotopes stables du bore (¹⁰B et ¹¹B) : l'acide borique est particulièrement enrichi en ¹¹B, alors que l'anion borate est, lui, appauvri (Équation 10).



α_{B3-B4} est le facteur de fractionnement isotopique qui permet d'estimer le fractionnement isotopique du bore en solution et, plus particulièrement, dans l'eau de mer. Lors de l'équilibre de la réaction, α_{B3-B4} est défini selon l'équation 11 comme le rapport des isotopes entre l'acide borique B3 et l'anion borate B4 :

$$\alpha_{B3-B4} = \frac{[\text{}^{10}\text{B}(\text{OH})_4^-][\text{}^{11}\text{B}(\text{OH})_3]}{[\text{}^{11}\text{B}(\text{OH})_4^-][\text{}^{10}\text{B}(\text{OH})_3]} = \frac{\left(\frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}}\right)_{B3}}{\left(\frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}}\right)_{B4}} \quad \text{Équation 11}$$

La spéciation du bore dans une solution, et donc la signature isotopique, dépendent du pH. En effet, le bore et plus particulièrement ¹¹B, est généralement concentré dans les solutions et les phases aqueuses (Figure 9). Une adsorption (une précipitation) se traduit donc par un enrichissement en isotopes légers du solide (en isotopes lourds de la solution résultante). Ce processus, de même que la co-précipitation et son adsorption lors de la formation de carbonates biogéniques et non biogéniques permet d'expliquer la valeur isotopique élevée du bore présent dans les océans (Lemarchand et al., 2000, 2002a) (Figure 10). Ainsi, la gamme de valeurs isotopiques du bore que l'on retrouve dans la nature (-30 ‰ à 60 ‰ pour des concentrations en bore très fortement variables (Figure 9)) est due essentiellement à des changements du nombre de coordination du bore (trigonale ou tétraédrique).

Le bore adsorbé et co-précipité dans les phases minérales du fond océanique liées à l'altération de la croûte océanique et au dépôt des sédiments apportés par la rivière, constitue le réservoir majeur du bore dans le milieu océanique (Lemarchand et al., 2002a) (Figure 10). Les autres puits de bore à cette échelle sont la subduction, les pertes par aérosols marins. Ce dernier

puits constitue la source principale de bore à l'atmosphère (Figure 10). Ainsi, la composition isotopique en bore ($\delta^{11}\text{B}$) des carbonates biogéniques marins tels que les coraux est un potentiel traceur géochimique du pH car lors de son incorporation dans le squelette corallien, le rapport isotopique $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ sera propre à la spéciation déterminée par l'eau de mer. Le pH peut être calculé à partir de l'équation 12 (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001) :

$$\text{pH} = \text{p}K_B - \log_{10} \left(\frac{(\delta^{11}\text{B}_{\text{EDM}} - \delta^{11}\text{B}_{\text{carbonate}})}{\delta^{11}\text{B}_{\text{EDM}} - (\alpha_{B3-B4} * \delta^{11}\text{B}_{\text{carbonate}}) - 1000 * (\alpha_{B3-B4} - 1)} \right) \quad \text{Équation 12}$$

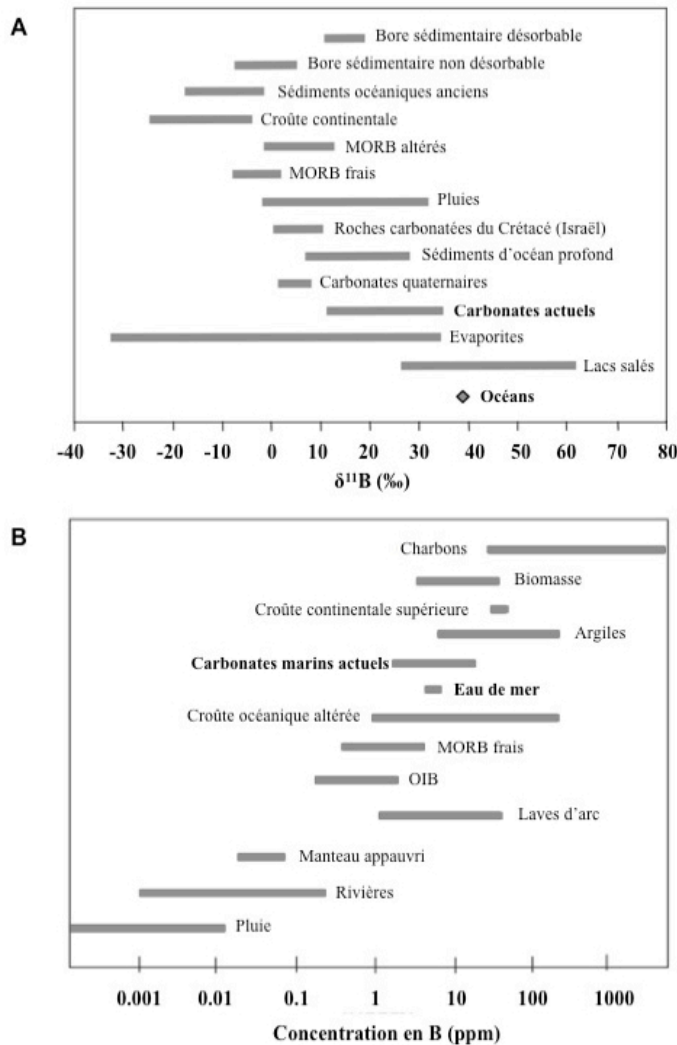


Figure 9 : Variabilité naturelle de la composition isotopique du bore ($\delta^{11}\text{B}$) (A) et de concentration en bore (ppm) (B) que l'on retrouve dans les réservoirs terrestres (adapté de Cividini, 2009).

où $\delta^{11}\text{B}_{\text{EDM}}$ correspond à la valeur isotopique en bore de l'eau de mer (39,61 ‰, Foster et al., 2010), $\delta^{11}\text{B}_{\text{carbonate}}$ à celle mesurée dans le carbonate biogénique par spectrométrie de masse et α_{B4-B3} le coefficient de fractionnement isotopique entre l'anion borate et l'acide borique ($\alpha_{B4-B3} = 1,0272$, Klochko et al., 2006). En conséquence, lorsqu'on calcule le pH de l'eau de mer via les isotopes du bore dans les carbonates biogéniques, on reconstitue le pH qui correspond à la spéciation et à la composition isotopique du bore de l'eau de mer au moment de la croissance du carbonate biogénique (Hemming et Hanson,

1992). Ainsi, la composition isotopique en bore mesurée dans le carbonate est théoriquement liée au pH de l'eau de mer. Il est alors possible d'obtenir des enregistrements de pH pendant des périodes passées (Hemming et Hanson, 1992). Cependant, comme nous l'expliquerons dans les

1. L'acidification des océans : « l'autre problème du CO₂ »

chapitres suivants, d'autres facteurs peuvent perturber cette signature, comme la température, la salinité, le ratio des anions borate dans l'eau de mer ou des contrôles biologiques.

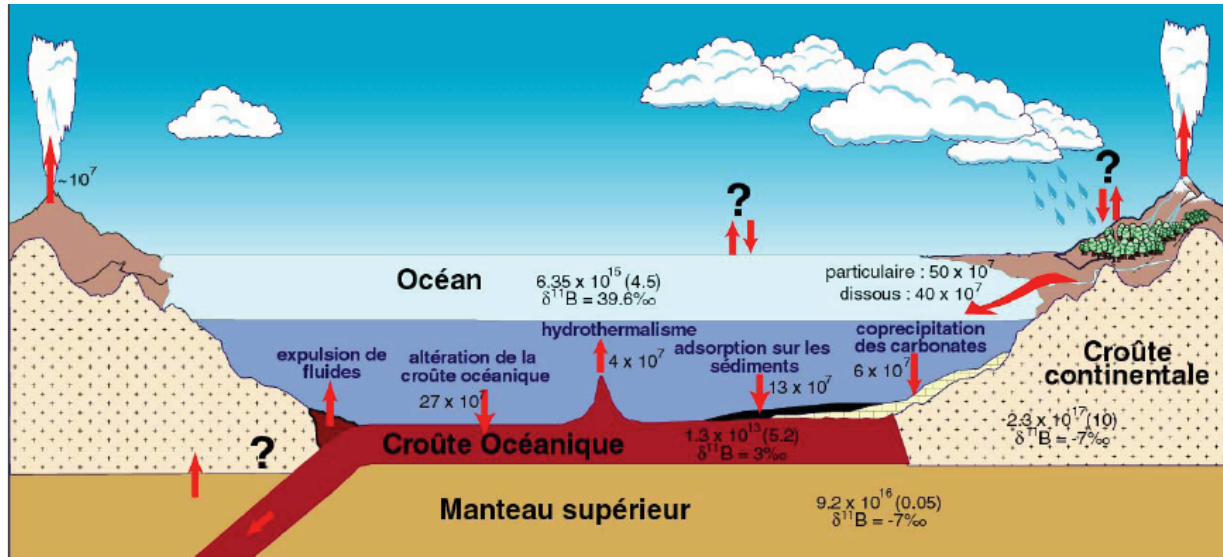


Figure 10 : Cycle géochimique du bore, d'après Lemarchand, 2001. Les masses sont exprimées en kg, les flux en kg.an^{-1} , les concentrations, entre parenthèses, en ppm (Lemarchand, 2005).



2 La mesure des isotopes du bore

2.1 Présentation des échantillons naturels : les carbonates biogéniques et l'eau de mer

Les échantillons utilisés pour ce travail de thèse sont des carbonates biogéniques, essentiellement des coraux profonds, des carbonates inorganiques archéens et des eaux de mer de différents bassins océaniques. Tous les échantillons sont récapitulés dans le Tableau 1.

2.1.1 Les grandes spécificités des carbonates et de l'eau de mer étudiés

Les échantillons d'eau de mer analysés proviennent de tous les bassins océaniques : Arctique, Atlantique, Pacifique, Austral et Indien. L'eau de mer de ces différents bassins océaniques présente l'intérêt d'avoir une composition en isotopes du bore homogène (Foster et al., 2010). De ce fait, elle est couramment utilisée par la communauté scientifique comme un outil de standardisation de la mesure des isotopes du bore. L'étude de l'homogénéité de l'eau de mer et de la valeur de sa composition isotopique en bore est motivée par sa présence indispensable dans le calcul du pH à partir des isotopes du bore. L'eau de mer, caractérisée par une concentration en bore d'environ 4,5 ppm (Lee et al., 2010), est fortement chargée en sels,

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des échantillons étudiés au cours de cette thèse: type d'échantillon et objectif de l'étude.

GSJ : « *Geological Survey of Japan* »

NRC : « *National Research Council of Canada* »

NIST : « *National Institute of Standards and Technology* »

Jason Hall-Spencer : « *School of Marine Science and Engineering, Plymouth University* »

Paolo Montagna : Institut de Sciences Marines du Conseil National pour la Recherche (ISMAR-CNR)

Conny Maier: Laboratoire Océanographique de Villefranche-sur-Mer (LOV)

Guy Cabioch: Institut de la Recherche et du Développement (IRD), Laboratoire d'Océanographie et du Climat : Expérimentations et Approches Numériques (LOCEAN)

Justin Ries : « *Department of Marine Science, University of North Carolina* »

Catherine Jeandel : Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiales (LEGOS)

Anaid Rosas : Universitat Autònoma de Barcelona, Instituts Universitaris d'Investigació Propis Institut de Ciència i Tecnologia Ambientals (ICTA)

Toby Tyrrel: « *Ocean and Earth Science, National Oceanography Centre of Southampton, Southampton University* »

Catherine Kissel: Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE)

John Butscher: Institut de la Recherche et du Développement (IRD), Laboratoire d'Océanographie et du Climat : Expérimentations et Approches Numériques (LOCEAN)

Nadine Tisnéat-Laborde: Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE)

Eric Douville: Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE)

Anderson Leif : « *Department of Chemistry, University of Gothenburg* »

2. La mesure des isotopes du bore

| Type | Nom | Fournisseur | Objectifs |
|---|----------------------------------|-------------------------------|---|
| Coraux profonds | <i>Madrepora oculata</i> | Jason Hall-Spencer | Reconstituer le pH de l'eau de mer de Norvège à partir des isotopes du bore. |
| | <i>Lophelia pertusa</i> | Jason Hall-Spencer | Etudier la variabilité inter-décennale du pH et quantifier le taux d'acidification actuel en mer de Norvège. |
| | BOBECO ^{1,2} | Cécile Gonzalez-Roubaud | Etablir une calibration expérimentale pour les isotopes du bore. |
| | ICE-CTD ^{1,2} | Paolo Montagna | Etudier l'impact des facteurs physiques (température, salinité et profondeur) sur la composition isotopique du bore des coraux profonds <i>Lophelia pertusa</i> et <i>Madrepora oculata</i> . |
| | Coraux de culture ^{1,2} | Conny Maier Paolo Montagna | Etudier des différences de densité du squelette aragonitique en fonction de différences environnementales de température, salinité et profondeur. |
| | Decors ² | Paolo Montagna | Etudier la variabilité du pH de l'eau de mer reconstitué à travers les isotopes du bore de coraux profonds de <i>Madrepora oculata</i> ayant vécu pendant la transition entre le Dernier Maximum Glaciaire et l'Holocène en mer Méditerranée. Les échantillons proviennent de deux carottes sédimentaires prélevées au niveau du détroit Siculo-Tunisien. |
| | Holocène ¹ | Eric Douville | Etudier la variabilité du pH de l'eau de mer reconstitué à travers les isotopes du bore d'échantillons fossiles et vivants de <i>Lophelia pertusa</i> pendant l'Holocène dans le nord de l'océan Atlantique. Les échantillons proviennent des carottes sédimentaires MD01-2454G et ENAM. |
| Corail tropicaux | EPI1 et EPI2 | Guy Cabioch | Reconstituer le pH de l'eau de mer de deux échantillons <i>Porites</i> prélevés aux alentours des Iles Vanuatu. Cet exercice de reconstitution a permis d'étudier l'impact de la concentration en bore de l'échantillon sur la chimie d'extraction des isotopes du bore pour proposer un protocole adapté aux échantillons à faible teneur en bore. |
| | JCp-1 | GSJ | Standard issu d'un échantillon de <i>Porites</i> (Okai <i>et al.</i> , 2002) utilisé pour la mesure de la composition isotopique du bore et de la concentration de certains éléments majeurs et traces (Hathorne <i>et al.</i> , 2013a). |
| Carbonate biogénique aragonitique | JCt-1 | GSJ | Standard issu d'un échantillon de bémier (Okai <i>et al.</i> , 2002) utilisé pour la mesure de la composition isotopique du bore et de la concentration de certains éléments majeurs et traces (Hathorne <i>et al.</i> , 2013a). |
| Carbonate non biogénique (Roches calcaires) | Nama | Justin Ries Paolo Montagna | Etudier la variabilité du pH de l'eau de mer reconstitué à travers les isotopes du bore pendant le Protérozoïque à partir d'échantillons de roches calcaires de 550 millions d'années (Ma) provenant de la séquence stratigraphique Nama (Namibie). |
| Eau de mer | NASS6 | NRC | Standard utilisé pour la mesure de la composition isotopique du bore et de la concentration de certains éléments majeurs et traces. |

2. La mesure des isotopes du bore

| Type | Nom | Fournisseur | Objectifs |
|---------------|--------------------|-------------------------|---|
| Eau de mer | NASS6 | NRC | Standard utilisé pour la mesure de la composition isotopique du bore et de la concentration de certains éléments majeurs et traces. |
| Eau de mer | NASS2 | NRC | Standard utilisé pour la mesure des isotopes du bore et de la concentration de certains éléments majeurs et traces. En plus, la NASS2 a été utilisée pour adapter le protocole d'extraction des isotopes du bore en <i>batch</i> à des échantillons de faible teneur en bore et pour étudier la reproductibilité et la précision de la méthode de chimie en <i>batch</i> . Finalement, la valeur de la NASS2 a été mesurée par dilution isotopique. |
| Eau de mer | Signature | Catherine Jeandel | Etude de l'homogénéité (régionale, saisonnière et en profondeur) de l'eau de mer vis-à-vis de l'isotopie du bore et des concentrations élémentaires en bore, magnésium, lithium, strontium et uranium. |
| | Topogulf | Catherine Jeandel | |
| | Indigo 2 | Catherine Jeandel | |
| | Searise II | Catherine Jeandel | |
| | Kerfix | Catherine Jeandel | |
| | BOBECO | Cécile Gonzalez-Roubaud | |
| | ICE-CTD | Paolo Montagna | |
| | Meteor | Paolo Montagna | |
| | Decors | Paolo Montagna | |
| | Vulcano | Janson Hall-Spencer | |
| | Espagne-Angleterre | Anaid Rosas | |
| | | Toby Tyrrel | |
| | Amocint | Catherine Kissel | |
| | BSMPF-1 | John Butscher | |
| | Bonus Good Hope | Nadine Tisnérat-Laborde | |
| Acide borique | NBS SRM 951 | NIST | Standard isotopique défini comme la référence du système isotopique du bore ($\delta^{11}\text{B} = 0\text{‰}$) et utilisé pour la détermination des valeurs de la composition isotopique en bore des coraux et des eaux de mer. |
| | NBS SRM 952 | NIST | Deuxième standard utilisé lors de la détermination de la valeur de la NASS2 par dilution isotopique en tant que solution à composition isotopique connue. |

notamment en sodium et en chlorure. Cette matrice chargée est la difficulté majeure de l'extraction et de la mesure du $\delta^{11}\text{B}$, car des résidus de sels peuvent perturber la mesure par spectrométrie de masse (Guerrot et al., 2011 ; Louvat et al., 2011a).

Les carbonates biogéniques utilisés ou discutés dans ce travail doctoral concernent essentiellement les squelettes carbonatés des coraux Scléractiniaires profonds provenant de l'océan Atlantique Nord ou de culture en bassins contrôlés (Laboratoire Océanographique de Villefranche, LOV) (Maier et al., 2013 ; Berzunza-Sánchez, 2011). Une exception aux carbonates biogéniques utilisés au cours de cette thèse sont des roches calcaires analysées dans le but de reconstruire le pH du Protérozoïque (il y a environ 550 Ma). La teneur en bore de ce matériel provenant de la séquence stratigraphique de Nama, en Namibie, était inconnue et a été mesurée par spectrométrie de masse après la dissolution de la roche dans de l'acide nitrique 1N ultra-pur (*Sigma Aldrich*). La concentration s'est révélée très faible (2 à 5 ppm) mais en accord avec la littérature (Spivack et You, 1997). Des centrifugations successives ont permis d'enlever toutes les particules solides qui ne se seraient pas dissoutes avec la partie carbonatée de la roche dans le but d'éviter une source potentielle de contamination (Paris et al., 2010a).

Les coraux Scléractiniaires fabriquent un squelette en aragonite (CaCO_3) et se divisent en deux grands groupes : les coraux tropicaux et les coraux profonds. En général, les coraux tropicaux (par exemple les genres *Porites sp.* ou *Acropora sp.*) se caractérisent par une concentration en bore de l'ordre 50 ppm (e.g. Gaillardet et Allègre, 1995 ; Douville et al., 2010). La concentration en bore est plus élevée pour les coraux profonds, de l'ordre de 80-100 ppm de bore pour les espèces *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa*, comme le montre cette thèse.

Concernant leur signature isotopique en bore, elle est de l'ordre d'environ 24 ± 2 ‰ pour les coraux tropicaux, alors que pour les coraux profonds leur signature est plus élevée. Les données de la composition isotopique de bore pour les espèces *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* acquises au cours de cette thèse sont 26 ± 2 ‰. A ce jour, la raison de telles variations en concentration et en isotopes du bore est encore inconnue, mais ce sont les différences physiologiques qui semblent jouer un rôle important (Rollion-Bard et al., 2003a, 2003b, 2010 ; Blamart et al., 2005, 2007).

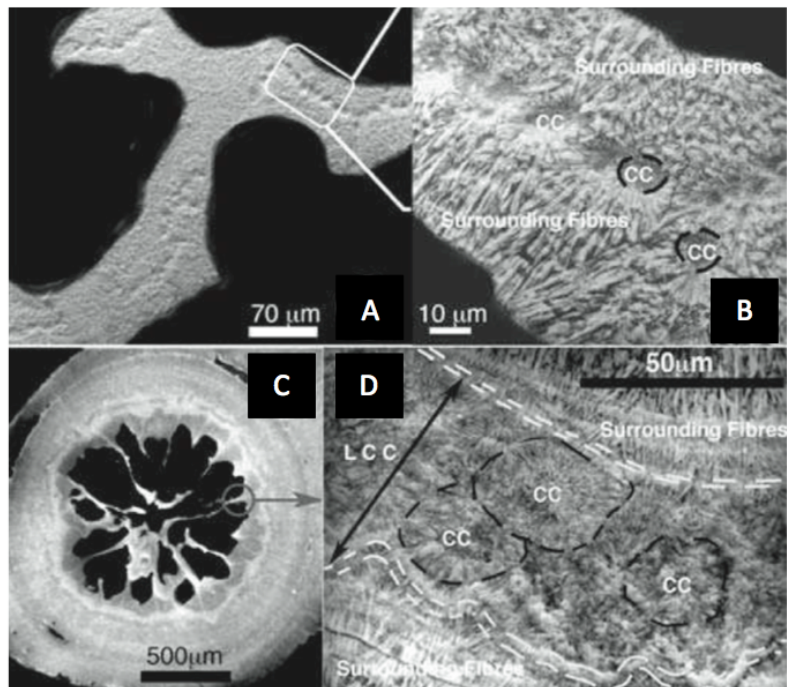
2.1.2 La stratégie d'échantillonnage

La différence des propriétés isotopiques et élémentaires en bore qui existe entre les deux grands groupes de coraux Scléractiniaires est aussi présente de façon inter-espèce, inter-individuelle et intra-individuelle (Rollion-Bard et al., 2003a, 2003b, 2010 ; Blamart et al., 2005,

2007). Le squelette corallien est composé de microstructures qui ont des caractéristiques biogéochimiques différentes (Figure 11) (Rollion-Bard et al., 2003a, 2003b, 2010 ; Blamart et al., 2005, 2007 ; Shirai et al., 2005 ; Sinclair et al., 2006 ; López Correa et al., 2010 ; Robinson et al., 2013). En effet, les coraux Scléractiniaires sont composés majoritairement de cristaux allongés d'aragonite, mais aussi de cristaux de taille micrométrique qui forment des structures particulières nommées Centres de Calcification (COC) (Figure 11) (Gladfelter, 1982 ; Cuif et al., 1999 ; Cuif et Dauphin, 2003 ; Stolarski, 2003).

Très peu abondants par rapport aux fibres d'aragonite, ces COC sont notamment situées au niveau des septes du polypes et sont enrichis en matière organique (Figures 11 et 12) (Stolarski, 2003 ; Cuif et Dauphin, 2005). Le bore est susceptible de se fixer à la matière organique par des forces électrostatiques (Lemarchand et al., 2005). La présence de la matière organique peut modifier la distribution et l'homogénéité des teneurs et l'isotopie du bore au sein d'un corail et induire des biais dans la mesure des isotopes du bore par des techniques de spectrométrie de masse (Guerrot et al., 2011 ; Louvat et al., 2011a).

Figure 11 : Photographies de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) illustrant l'architecture du squelette du Scléractinaire tropical *Porites* (A-B) et du corail profond *Lophelia pertusa* (C-D) à échelle microscopique. Les images ont été adaptées de Rollion-Bard et al., 2003a. (A) Structure générale de *Porites lutea*. (B) Détails de l'architecture interne du squelette de *Porites lutea* et localisation des COC (labélisés CC dans l'image) et des fibres environnantes (« *surrounding Fibers* » dans l'image ». (C) Section transversale d'un polype de *Lophelia pertusa*. (D) Structure microscopique du squelette de *Lophelia pertusa*. Les COC (CC dans l'image) sont alignés et forment une ligne de centres de calcification. Les deux lignes blanches discontinues représentent la limite entre la ligne des centres de calcification et les fibres environnantes (Rollion-Bard et al., 2003a).



Dans le but de reconstituer le pH de l'eau de mer dans le passé à travers la technique du traceur géochimique des isotopes du bore, il est nécessaire d'adopter une stratégie d'échantillonnage qui permette de réduire au maximum ces différences intra-individuelles. Ainsi, l'échantillonnage est appliqué de façon identique pour tous les polypes. De plus, l'échantillonnage en masse ou « *bulk* » permet, à travers le prélèvement de grandes quantités de carbonate, d'intégrer des périodes de temps importantes (quelques mois ou années) et de minimiser la contribution du signal de COC par rapport à celui des fibres. Cela est obtenu par un protocole de nettoyage mécanique et chimique, qui permet d'éliminer les septes du polype et de minimiser le biais isotopique causé par la contribution de carbonate provenant des COC et de la matière organique dans l'échantillon final (Figure 12).

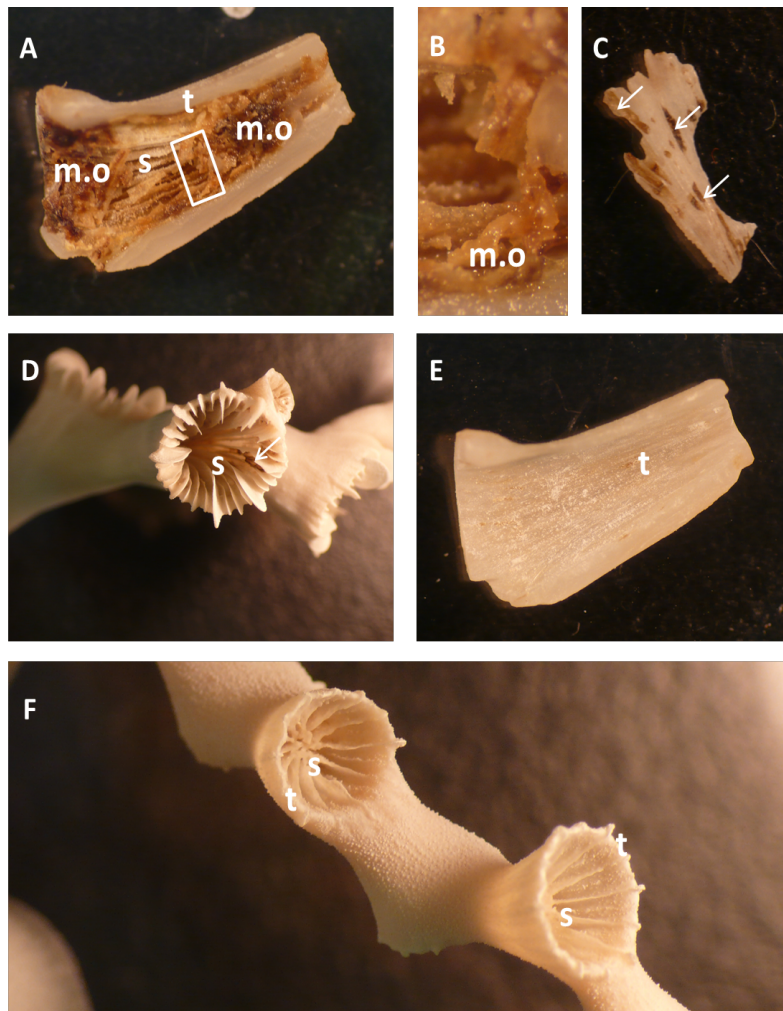


Figure 12 : Exemples d'échantillons de coraux profonds utilisés dans ce travail doctoral : les espèces *Lophelia pertusa* (A-E) et *Madrepora oculata* (F). (A) Les polypes de *Lophelia pertusa* présentent de la matière organique entre les septes. La région encadrée en blanc est détaillée dans l'image B. (C) Présence de matière organique à l'intérieur du squelette corallien (flèches). (D) Image des septes d'un polype de *Lophelia pertusa*. Les septes sont particulièrement riches en Centres de Calcification (COC). Leur disposition au sein du polype est un endroit propice pour l'accumulation de matière organique (flèche) (E) Image du polype de *Lophelia pertusa* après le nettoyage mécanique. (F) Le corail *Madrepora oculata* présente les mêmes caractéristiques que *Lophelia pertusa* : présence de matière organique à l'intérieur du polype, notamment au niveau des septums riches en COC. s : septum, t : thèque, m.o. : matière organique.

2.2 Les standards pour la mesure des isotopes du bore

Le bore est un élément chimique léger dont le fractionnement isotopique entre ^{11}B et ^{10}B est fortement marqué lors d'interactions physico-chimiques entre deux réservoirs ou états dans le milieu naturel. Cela implique de prendre en compte ce fort potentiel de fractionnement isotopique lors des étapes de chimie réalisées en amont de la mesure par spectrométrie de masse. De même, pour pouvoir comparer les résultats de mesures isotopiques entre eux ou avec ceux de la littérature, il est indispensable de se référer à des standards isotopiques.

Dans le cadre du protocole en lots¹, ou protocole en « *batch* » développé au LSCE, nous avons fait le choix d'insérer entre les échantillons de chaque *batch* préparé différents standards pour prendre en compte d'éventuels biais isotopiques liés à la chimie d'extraction et de purification du bore ou à sa mesure isotopique. Ainsi, chaque échantillon ou standard a systématiquement subi le même traitement (e.g. même durée des traitements et mêmes quantités de réactifs ajoutés), ce qui permet de comparer entre eux les échantillons puis les *batches*.

Dans ce travail, cinq standards isotopiques ont été utilisés :

- les standards internationaux certifiés NBS SRM 951 et NBS SRM 952 (SRM, « *Standard Reference Material* » ; NBS, « *National Bureau of Standards* », aujourd'hui géré par le NIST « *National Institute of Standards and Technology* ») (Catanzaro et al., 1970) ;
- l'eau de mer NASS (« *North Atlantic Seawater Standard* ») du NRC (« *National Research Council of Canada* ») ;
- les carbonates biogéniques JCp-1 et JCt-1 (Okai et al., 2002) ; les valeurs élémentaires de ces derniers ont déjà été référencées (Inoue et al., 2004 ; Hathorne et al., 2013a).

Des informations relatives à ces standards, ainsi que d'autres standards moins employés dans la méthode de reconstitution du pH de l'eau de mer, sont détaillées en Annexe 7.2.1 (page 340) et mettent en évidence le faible nombre de standards certifiés pour les isotopes du bore actuellement disponibles.

¹ En anglais, « *batch* »

2.3 La mesure du rapport isotopique du bore

La mesure de l'abondance relative des isotopes du bore est réalisée par spectrométrie de masse. Un spectromètre de masse permet l'ionisation, la séparation, la détection et l'identification des molécules en fonction de leur rapport de masse sur leur charge (m/z). La présence d'un champ magnétique va les dévier plus ou moins en fonction de ce rapport pour ainsi les séparer. Différents types de spectromètres de masse sont aujourd'hui utilisés pour caractériser avec précision la composition isotopique du bore d'un échantillon (Annexe 7.3.2, page 350). Un spectromètre de masse se décompose en trois principaux compartiments :

- la source, qui peut être un plasma, un filament ou un faisceau d'ions, par exemple, et qui permet d'ioniser les éléments et leurs isotopes ;
- un champ magnétique qui permet la séparation en masse des isotopes selon le rapport m/z et qui peut être induit par un aimant ou un quadropole ;
- la détection des isotopes par simple ou multi-collection, comme par exemple les cages de Faraday ou la détection par multiplication d'ions (e.g. les multiplicateurs d'électrons secondaires, SEM, « *Secondary Electron Multiplier* »).

La nécessité d'une grande précision de mesure de la composition isotopique du bore ($\delta^{11}\text{B}$) est liée au fait que les variations de pH de l'eau de mer que l'on cherche à reconstituer et quantifier sont faibles, de l'ordre de 0,02 à 0,05 unités de pH. Cela correspond à des variations $\delta^{11}\text{B}$ de l'ordre de 0,2 à 1 ‰ (Foster et al., 2013). La mesure précise des isotopes du bore est en conséquence un véritable défi analytique.

Premièrement, le fait que le bore ne présente que deux isotopes stables, le ^{10}B et ^{11}B , et que les autres isotopes radioactifs présentent des demi-vies inférieures à la seconde, l'ajout d'un ou plusieurs isotopes radioactifs (« *spike* ») pour contraindre le biais de masse ou quantifier les rendements d'extraction n'est pas viable pour des mesures en routine. Ainsi, seule une méthode dite d'encadrement ou « *bracketing* » par des standards de même matrice permet sa mesure isotopique précise. En effet, le rapport $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ d'une solution inconnue est comparé à celui d'une solution de référence. La valeur isotopique de l'échantillon est alors définie en fonction des deux standards qui l'encadrent et est en conséquence exprimée sous la notation delta, qui est rappelée par la formule suivante :

$$\delta^{11}\text{B} = \left(\frac{\left(\frac{{}^{11}\text{B}_{\text{échantillon}}}{{}^{10}\text{B}_{\text{échantillon}}} \right)}{\left(\frac{{}^{11}\text{B}_{\text{standard}}}{{}^{10}\text{B}_{\text{standard}}} \right)} - 1 \right) \times 1000 \quad \text{Équation 13}$$

Ce *bracketing* permet non seulement de quantifier les rapports isotopiques, mais également de corriger la dérive en masse du spectromètre de masse et d'améliorer la reproductibilité et la justesse des rapports isotopiques mesurés. Si rien n'est mentionné, le standard NBS SRM 951 est considéré comme le standard d'encadrement par défaut, du fait de sa valeur de $\delta^{11}\text{B}$ certifiée ($\delta^{11}\text{B} = 0\text{‰}$) (Catanzaro et al., 1970).

De plus, l'absence de plusieurs standards certifiés posent de réelles difficultés supplémentaires pour bien normaliser les mesures de $\delta^{11}\text{B}$ et comparer les résultats de mesure sur plusieurs instruments au sein d'un même laboratoire ou entre différents laboratoires (Gonfiantini et al., 2003 ; Aggarwal et al., 2009 ; Vogl et Rosner, 2012 ; Foster et al., 2013). La comparaison de la mesure d'un échantillon par différents spectromètres de masse révèle des écarts notables de valeurs $\delta^{11}\text{B}$ mesurées et des incertitudes analytiques associées (Aggarwal et al., 2004). A ces écarts s'ajoutent des différences pour un seul et aussi pour le même type de spectromètre de masse utilisé dans différents laboratoires (Gonfiantini et al., 2003 ; Aggarwal et al., 2009 ; Foster et al., 2013).

Un premier exercice d'inter-comparaison a été réalisé entre 27 laboratoires (Gonfiantini et al., 2003). Un bon accord entre les laboratoires a été mis en évidence pour des échantillons à forte concentration en bore et à matrice simple (par exemple, les eaux souterraines), mais un accord moins important pour les échantillons à faible concentration en bore ou avec des matrices plus complexes (comme par exemple le basalte). De plus, un bon accord a été mis en évidence en fonction du type de procédure analytique utilisée (P-TIMS, « *Positive Thermal Ionization Mass Spectrometer* » ; N-TIMS, « *Negative Thermal Ionization Mass Spectrometer* » ; ICP-MS, « *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer* » ; ICP-QMS, « *Inductively Coupled Plasma Quadrupole Mass Spectrometer* » ; MC-ICPMS, « *Multicollector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer* » ; SIMS, « *Secondary Ion Mass Spectroscopy* ») (Figure 13 et Tableau 2).

Pour l'eau de mer de Méditerranée, la gamme de valeurs oscille entre $33,7 \pm 6,4 \text{‰}$ (1σ) ($n = 4$ laboratoires) par ICP-MS et $40,8 \pm 0,12 \text{‰}$ (1σ) ($n = 11$ laboratoires) par P-TIMS (Figure 13 et Tableau 2). En général les résultats de ICP-MS sont caractérisés par une dispersion plus importante. Pour le MC-ICPMS, la valeur moyenne est de $37,35 \pm 1,18 \text{‰}$ (1σ) ($n = 3$ mesures) (Figure 13 et Tableau 2), qui est proche de la moyenne générale de l'exercice d'inter-comparaison pour IAEA-B-1 : $37,67 \pm 2,09 \text{‰}$ (1σ) ($n = 11$ laboratoires) (Figure 13). Cependant,

dans cette moyenne sont comprises des mesures par ICP-MS caractérisées par de grandes incertitudes : $33,7 \pm 6,4 \text{ ‰}$ (1σ) ($n = 4$ mesures) pour le laboratoire 2b et $34,75 \pm 20 \text{ ‰}$ (1σ) ($n = 1$ mesure) pour le laboratoire 3. Lorsque ces deux mesures sont exclues, la moyenne devient $38,43 \pm 1,35 \text{ ‰}$ (1σ) ($n = 9$ laboratoires) (Figure 13).

D'autres exercices d'inter-comparaison ont été menés par Aggarwal et al. (2004) et Aggarwal et al. (2009). Aggarwal et al. (2004) ont mesuré 6 échantillons issus de mélanges de deux solutions synthétiques d'acide borique enrichies en ^{10}B et ^{11}B respectivement (Aggarwal et al., 2004). Les valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ ont été établies par gravimétrie, puis analysées par N-TIMS, P-TIMS, Isoprobe et MC-ICPMS Axiom avec injection directe. Malgré le biais de masse plus important, le MC-ICPMS Axiom produit des mesures plus précises que les deux techniques TIMS, notamment dans la gamme de valeurs de 12 à 78 ‰ (Aggarwal et al., 2004).

En 2009, un exercice d'inter-comparaison similaire a été fait, aussi à partir de deux solutions synthétiques enrichies en ^{10}B et ^{11}B respectivement et dont la valeur de $\delta^{11}\text{B}$ a été établie par gravimétrie (JABA et JABB) (Aggarwal et al., 2009). Aggarwal et al. (2009) publient une moyenne de tous les laboratoires participants égale à $9,99 \pm 0,08 \text{ ‰}$ pour le standard JABA, en bon accord avec la valeur gravimétrique de $9,86 \pm 0,07 \text{ ‰}$. Cependant, cette valeur, ainsi que son incertitude, n'est pas représentative de l'exercice d'inter-comparaison en raison de la grande variation des valeurs isotopiques obtenues par les différents laboratoires, dont la médiane serait plus proche de 11 ‰ (Aggarwal et al., 2009; Vogl et Rosner, 2012).

Tableau 2 : Récapitulation des valeurs issues de l'exercice de inter-comparaison entre laboratoires proposé par Gonfiantini et al. (2003) et Tonarini et al. (2003) dans le cadre de l'étude de standards pour isotopie du bore de l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (IAEA, « *International Atomic Energy Agency* »). Au total, 8 standards ont été fabriqués, qualifiés morphologiquement et chimiquement (Tonarini et al., 2003) et mesurés par ICP-MS, PTIMS, NTIMS, MC-ICPMS (Gonfiantini et al., 2003).

| Nom | Matériel | $\delta^{11}\text{B}$ (‰) (1σ) Gonfiantini et al. (2003) | $\delta^{11}\text{B}$ (‰) Tonarini et al. (2003) |
|----------|------------------------------|--|---|
| IAEA-B-1 | Eau de mer (Méditerranée) | $37,7 \pm 2,1$ | 39 |
| IAEA-B-2 | Eau continentale souterraine | $13,6 \pm 2,6$ | 12 |
| IAEA-B-3 | Eau continentale souterraine | $-21,3 \pm 0,9$ | -22 |
| IAEA-B-4 | Tourmaline | $-10,3 \pm 2,9$ | -8,5 |
| IAEA-B-5 | Basalte | $-4,1 \pm 2,7$ | -4 |
| IAEA-B-6 | Obsidienne | $-3,3 \pm 1,8$ | -1 |
| IAEA-B-7 | Calcaire | $7,2 \pm 3,9$ | 5 |
| IAEA-B-8 | Argile | $-5,4 \pm 1,2$ | -5 |

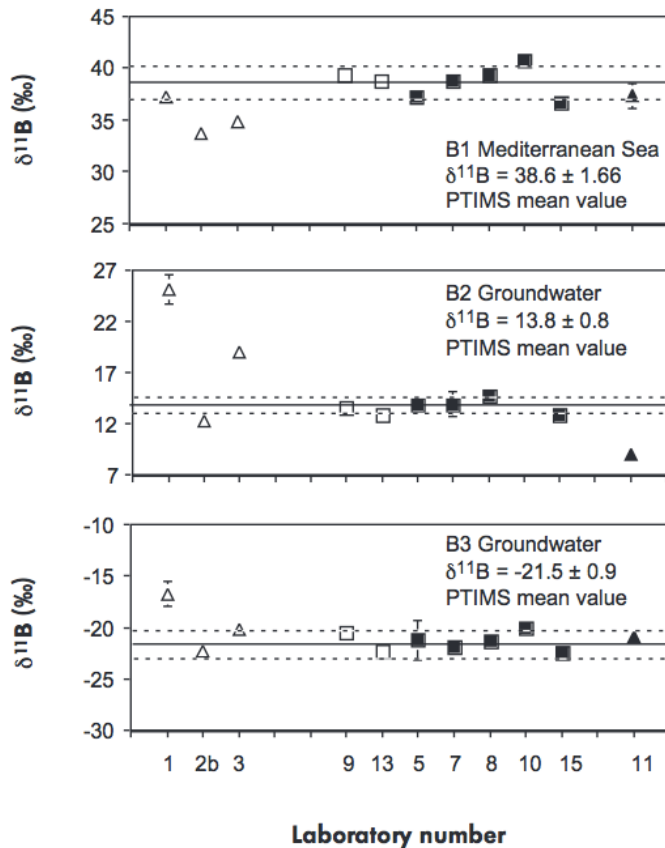


Figure 13 : Variations des valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ des standards IAEA-B-1 (eau de mer de Méditerranée), IAEA-B-2 et IAEA-B-3 (eaux de mer souterraines) suite à l'exercice d'inter-comparaison entre laboratoires proposé par Gonfiantini et al. (2003) et Tonarini et al. (2003) sur les standards pour la mesure isotopique du bore de l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (IAEA, « *International Atomic Energy Agency* »). La ligne grise correspond à la valeur moyenne mesurée par PTIMS. Les symboles correspondent aux différentes techniques utilisées dans la mesure du $\delta^{11}\text{B}$: triangles blancs (ICP-MS), triangles noirs (MC-ICPMS), carrés blancs (NTIMS), carrés noirs (PTIMS). Les barres d'erreurs correspondent à l'écart type des mesures (2σ). Pour la plupart des laboratoires, la barre d'erreur est inférieure à la taille du symbole. Pour les laboratoires 2 et 3, les barres d'erreurs ne sont pas représentées (Gonfiantini et al., 2003).

Un exercice plus récent d'inter-comparaison entre 4 laboratoires (Foster et al., 2013) mettant en œuvre la mesure du rapport isotopique du bore par le MC-ICPMS Neptune (voir dessous le paragraphe 2.4) avec différents modes d'introduction et N-TIMS, ainsi que différentes étapes de chimie montre un bon accord des mesures pour des solutions de mélange d'acide borique et d'acide borique enrichi en ^{11}B ou pour l'eau de mer (Figure 14). Cependant, pour les carbonates (biogéniques ou non), des écarts significatifs proche de 1,5 ‰ (2σ) ont été observés (Figure 14). Les raisons de ce grand écart type restent pour l'instant incertaines, mais des différences dans les protocoles chimiques, notamment au niveau de la concentration de bore employée, seraient probablement impliquées (Foster et al., 2013).

Enfin, des études réalisées à l'Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP) ont montré un bon accord entre les résultats obtenus sur le Neptune avec injection directe et ceux obtenus par P-TIMS (Louvât et al., 2011a).

L'ensemble de ces résultats illustrent le besoin de la communauté internationale de mettre en place de nouveaux standards et de mieux qualifier ceux déjà utilisés (exercice en cours pour les carbonates biogéniques JCp-1 et JCT-1), mais également de comparer les protocoles de chimie pour extraire et purifier le bore avant sa mesure isotopique (Gonfiantini et al., 2003 ; Aggarwal et al., 2009 ; Vogl et Rosner, 2012 ; Hathorne et al., 2013a).

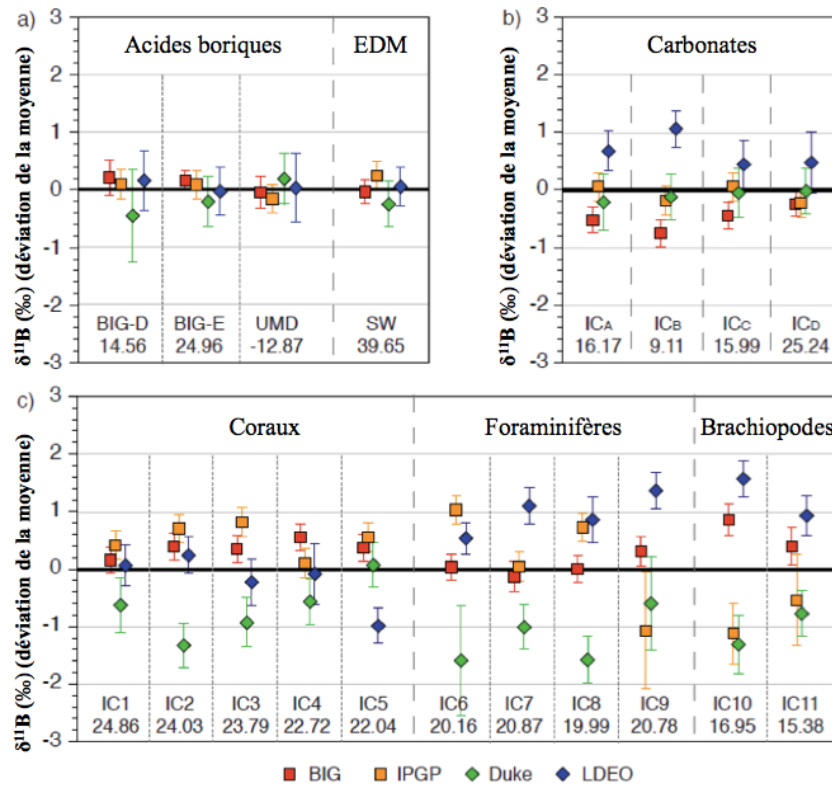


Figure 14 : Résultats de l'exercice de inter-comparaison de mesures de $\delta^{11}\text{B}$ sur des carbonates et des solutions d'acide borique entre 4 laboratoires (*Bristol Isotope Group*, BIG ; *Institut de Physique du Globe de Paris*, IPGP ; *Duke University*, Duke et *Lamont Doherty Earth Observatory*, LDEO). Chaque établissement réalise ses mesures de $\delta^{11}\text{B}$ avec des dispositifs instrumentaux différents : MC-ICPMS Neptune avec injection en chambre à spray et rinçage par de l'ammonium gazeux (Foster, 2008; Foster et al., 2013, 2010), MC-ICPMS Neptune avec injection directe (Louvart et al., 2011a), N-TIMS (Hönisch et al., 2009) et N-TIMS avec des échantillons purifiés, respectivement. Le développement actuellement en cours de cette dernière technique justifie les grandes barres d'erreurs des mesures par le groupe Duke (Foster et al., 2013).

2.4 Les particularités du Neptune

Le MC-ICPMS Neptune (*Thermo Scientific*) (dorénavant Neptune) est un spectromètre de masse qui associe (Figure 15) :

- une source plasma d'argon à couplage inductif, suivie d'une interface constituée de 2 cônes (« *échantillonneur* » et « *écrêteur* ») ;
- une lentille d'extraction et un champ électrostatique pour une accélération du faisceau d'ions pour une première focalisation du faisceau en énergie ;
- une deuxième focalisation du faisceau en masse à l'aide d'un secteur magnétique (aimant) pour la séparation en masse des isotopes en fonction du rapport m/z ;
- un bloc de multi-collection constitué de plusieurs détecteurs pour la mesure des isotopes (Figure 21). Au LSCE, ce bloc de détection est constitué de 9 cages de Faraday dont une fixe en position centrale, d'un multiplicateur d'électrons SEM en position centrale et d'un bloc de 5 dynodes discrètes compactes (CDD) à droite de la cage de Faraday L4.

Le Neptune permet d'obtenir des mesures isotopiques du bore avec une justesse et reproductibilité externe de $\pm 0,25 \text{ ‰}$ (Foster, 2008 ; Douville et al., 2010 ; Louvat et al., 2011a ; Foster et al., 2013). De plus, le Neptune présente une grande flexibilité au niveau du système d'introduction des échantillons dans la source à plasma. Les systèmes d'introduction les plus utilisés sont le système d'introduction classique par une chambre micro-cyclonique à quartz (Foster, 2008 ; Foster et al., 2010, 2013), le système d'injection directe (Louvât et al., 2011a), l'ablation laser (Le Roux et al., 2004) ou encore le système de désolvatation APEX (Louvât et al., 2011a). Cette grande flexibilité permet d'améliorer la précision et l'incertitude globale de la mesure, en utilisant le système d'introduction le plus adapté aux caractéristiques des échantillons à analyser.

L'échantillon est pompé sous forme liquide et introduit dans la source ICP à travers un nébuliseur. Les fines gouttelettes produites sont entraînées par le gaz de nébulisation (argon) dans la torche plasma d'argon. Après évaporation immédiate de la matrice, les atomes sont ionisés selon leur capacité d'ionisation (par exemple, pour l'argon : 15,8 V et pour le bore : 8,3 V). A ce niveau, la lentille d'extraction (à -2 kV) va assurer une différence de charge par rapport à la source ICP qui est neutre et faciliter l'entrée des ions dans le spectromètre de masse. Le faisceau d'ions passe alors de la pression atmosphérique au niveau du plasma à un vide primaire au niveau

de l'interface puis secondaire dès l'étape d'accélération des ions. Les ions sont ensuite accélérés par une tension de -5 kV.

Un premier système de focalisation va permettre d'orienter le faisceau et de le diriger vers le premier système de fentes. Ce système présente des fentes de différentes tailles (16, 30 ou 250 μm) et va permettre de choisir ainsi la résolution de la mesure (basse résolution pour les isotopes du bore) (Figure 15). Les ions sont accélérés à travers un gradient de potentiel électrique (jusqu'à 10 kV) au niveau de l'analyseur électrostatique. A la sortie de celui-ci, un champ électrostatique permet de focaliser le faisceau d'ions selon leur énergie avant d'entrer dans un champ magnétique (Figure 15). Une deuxième série de fentes et de plaques à forte charge électrostatique stabilisent et créent un spectre d'énergie constant dans le faisceau de cations. Ensuite, à travers un secteur magnétique, les ions sont séparés en fonction de leur rapport masse sur charge (m/z) (Figure 15).

Les faisceaux d'ions de masse résolus sont ensuite dirigés vers les détecteurs, pour le bore des cages de Faraday, chacun couplé à une résistance de sortie ($10^{11} \Omega$). Les rapports isotopiques sont calculés en comparant les tensions mesurées sur chacun de ces différents détecteurs en fonction de l'abondance isotopique, ici le rapport $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ (Figure 15). La mesure précise des isotopes du bore nécessite donc de prendre en compte le fractionnement isotopique du bore lié à son parcours dans le spectromètre de masse.

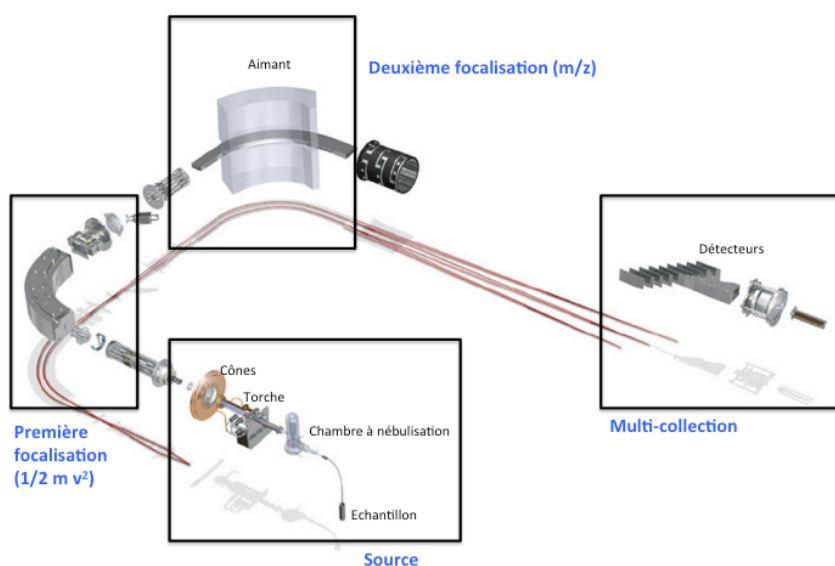


Figure 15 : Schéma de fonctionnement du Thermofinnigan MC-ICP-MS Neptune^{Plus}

(modifié d'après http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/browse.html).

2.4.1 Mesure des isotopes du bore sur le Neptune au LSCE

La majorité des mesures du rapport isotopique du bore a été réalisée sur un Neptune^{Plus} installé au LSCE en 2010. Cette mesure est effectuée en mode de faible résolution (e.g. 400, nécessaire pour obtenir une grande résolution de masse comme pour le cas du rapport $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$) et la tension d'extraction et celui d'accélération est de -2000 V et 10000 V respectivement. L'acquisition des valeurs de la composition isotopique en bore $\delta^{11}\text{B}$ est réalisée en mode statique, c'est-à-dire que chaque isotope reste sur une seule et même cage pendant la séquence de mesure. Les cages de Faraday utilisées sont H2 pour ^{11}B et L3 pour ^{10}B . Le système d'introduction de l'échantillon est une chambre micro-cyclonique en quartz et un nébuliseur à $50\text{ }\mu\text{l.min}^{-1}$ connecté à une pompe péristaltique. Les mesures du $\delta^{11}\text{B}$ s'effectuent à une concentration de 200 ppb dans un milieu de HNO_3 0,05N. Dans ces conditions, et en présence de cônes X (qui sont caractérisés par un grand diamètre d'ouverture), l'intensité atteinte est de 4 à 4,5 V.

La valeur $\delta^{11}\text{B}$ pour une solution est déterminée à partir de 60 mesures (appelé bloc) de 0,415 secondes chacune. Le temps d'« uptake » (le temps entre le début de la prise de l'échantillon par le passeur et le temps où la mesure analytique commence) a été adapté progressivement en fonction du type d'échantillon (concentration et volume disponibles de l'échantillon) et de la longueur de la sonde associée aux micro-nébuliseurs utilisés, de façon à assurer la stabilité des signaux ^{10}B et ^{11}B lors du début de l'enregistrement des rapports isotopiques. Chaque échantillon est suivi d'une étape de rinçage avec une solution HNO_3 0,05N. Cette première étape dure approximativement 7 minutes et permet d'obtenir des signaux de l'ordre de 1-1,3 %. Ensuite, une seconde solution HNO_3 0,05N est alors mesurée afin de déterminer le blanc à déduire de l'échantillon pour prendre en compte à la fois l'effet mémoire lié au bore sur la mesure isotopique du $\delta^{11}\text{B}$ d'un échantillon mais également la présence du bore liée aux réactifs utilisés.

2.5 La qualité des mesures isotopiques du bore sur le Neptune

Le Neptune présente l'avantage majeur d'être un spectromètre de masse produisant des signaux électriques très stables dans le temps et donc de mesurer de manière reproductible un biais de masse légèrement dérivant (Guerrot et al., 2011; Louvat et al., 2011a), qui est de l'ordre de 15 % pour le bore. En effet, le rapport isotopique $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ mesuré pour le standard NBS SRM 951 est de l'ordre de 4,62 au lieu de 4,04 (Catanzaro et al., 1970).

Cette stabilité de la machine est obtenue après l'optimisation des paramètres de réglages (notamment la position de la torche, le débit des gaz ou les potentiels des lentilles), afin d'obtenir

un signal d'intensité et stabilité maximale. Il est critique pour le bon déroulement de la séquence que la machine soit stable, et cela est parfois obtenu après plusieurs heures d'optimisation du signal (Guerrot et al., 2011). Cette étape de réglage est également nommée « *tune* ». Ceci a comme conséquence que les réglages de la machine diffèrent d'une journée de mesure à une autre.

La qualité d'une séquence isotopique est d'abord établie par la continuité du rapport isotopique $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ (Figure 16A) puis en vérifiant la justesse de la composition isotopique en bore connue d'un standard ou d'un échantillon passé régulièrement (par exemple une solution ayant subi la chimie d'extraction des isotopes du bore) par rapport à celle du standard NBS SRM 951. De même, la qualité des mesures isotopiques se caractérise par la reproductibilité interne (mesure successive d'une solution de NBS SRM 951 sans chimie reflétant la stabilité de la machine) (Figure 16B) et externe (reflète la stabilité de l'appareil sur une longue période de temps comprenant plusieurs séquences à travers un échantillon intercalé régulièrement dans les séquences). Les solutions standards les plus employées dans les séquences du LSCE sont des solutions de référence NASS2 ayant subi différentes chimies d'extraction du bore. La mesure répétée sur cet échantillon nous permet d'établir une reproductibilité de 0,3 ‰ (2σ). Comme le bore présente un fort effet mémoire, le suivi de la contribution des blancs intercalés entre les échantillons et les standards le long de la séquence, ainsi que la valeur de leur rapport isotopique, sont des indicateurs de la propreté des réactifs et de l'instrumentation et de sa contribution à la mesure isotopique.

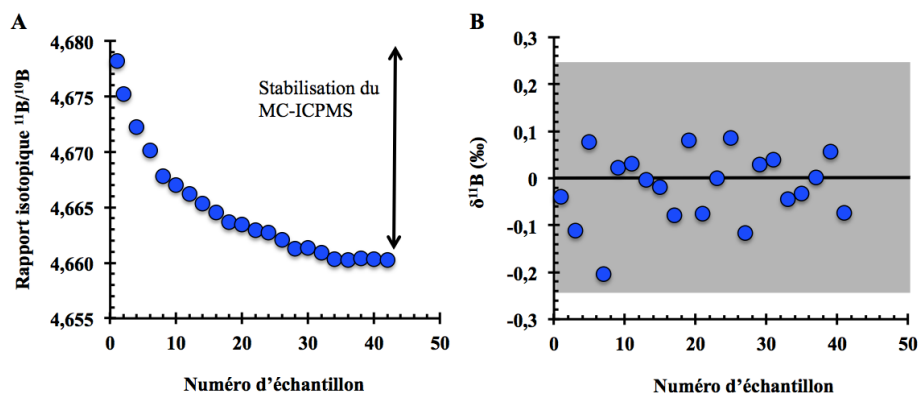


Figure 16 : Exemple de séquence analytique au Neptune du LSCE par chambre micro-cyclonique. (A) Rapport isotopique $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ mesuré pour une solution de NBS SRM 951 à 200 ppb. La diminution du rapport isotopique observée correspond à la dérive de la mesure isotopique due à la stabilisation de la machine dans le temps. (B) Reproductibilité de la mesure isotopique du bore par *bracketing* pour une solution de NBS SRM 951. La zone grisée correspond à l'intervalle de reproductibilité externe de 0,25 ‰ (Foster, 2008; Louvat et al., 2011a).

D'autres standards internes ont été utilisés, comme le mélange isotopique de deux standards de référence NBS SRM 951 et NBS SRM 952 (Louvât et al., 2011a). En injection directe, la reproductibilité externe de ces standards à 200 ppb est de $\pm 0,25 \%$ (2σ) et la reproductibilité interne peut atteindre une valeur de 0,1 à 0,15 % (0,12 %, 2σ , $n = 21$, voir ci-dessous la Section 2.6.2 et la Figure 19).

2.6 L'effet mémoire du bore et son influence sur la mesure du $\delta^{11}\text{B}$

2.6.1 Estimation et retranchement du blanc instrumental

L'un des problèmes majeurs pour déterminer la concentration ou la composition isotopique du bore, tous systèmes d'introduction confondus, est l'effet mémoire (Al-Amman et al., 1999, 2000 ; Aggarwal et al., 2003 ; Foster, 2008 ; Guerrot et al., 2011 ; Louvât et al., 2011a). Cet effet mémoire, lié à la forte capacité d'absorption du bore aux parois, notamment pendant la phase d'introduction des solutions dans la source plasma (sonde, nébuliseur, chambre de nébulisation), implique la nécessité de longs temps de rinçage afin de retrouver une contribution d'un blanc instrumental limitée, c'est-à-dire inférieur ou égal à 1 % du signal. Cet effet mémoire est fortement dépendant du trajet qu'effectue la solution depuis le tube d'échantillonnage jusqu'à la source ICP. En effet, même si le matériel employé est adapté pour minimiser l'adsorption du bore aux parois (chambre micro-cyclonique en quartz, matériel en polypropylène ou téflon), cet effet est clairement illustré par la longueur requise de la sonde d'échantillonnage utilisée. Une sonde rigide et longue permet d'obtenir des blancs instrumentaux de 1 à 1,3 % en routine après 7 minutes de rinçage. Par contre, lorsqu'une sonde courte moins rigide est employée, le blanc est de l'ordre de 0,3 à 0,5 % après le même temps de rinçage avec les mêmes réactifs. Il est pour cela important d'adapter le matériel employé aux caractéristiques des échantillons à analyser.

La difficulté de rincer le bore en comparaison à d'autres éléments chimiques (Al-Amman et al., 2000), en raison de sa forte capacité d'adsorption aux parois solides, implique la nécessité de quantifier l'erreur qui peut résulter de la présence du bore résiduel, et qui peut contaminer l'échantillon suivant avant que celui-ci arrive au plasma. Même si les rinçages permettent d'obtenir des contributions de l'ordre de 1 % ou moins, il est impératif de tenir compte de ce fond machine et de le retrancher à chaque échantillon mesuré (Foster, 2008). Pour ne pas surestimer la valeur du blanc retranché, lors des mesures en chambre micro-cyclonique nous soustrayons la moyenne de l'intensité des 10 dernières valeurs du bloc de mesures (Figure 17). En effet, lorsque l'échantillon est en cours de mesure, la machine continue le rinçage et le fond machine continue à diminuer. Lorsqu'on retranche la moyenne de la totalité des mesures du bloc (60 mesures) la contribution de blanc est de 1,5 % (Figure 17). Bien que ce pourcentage ne soit que légèrement

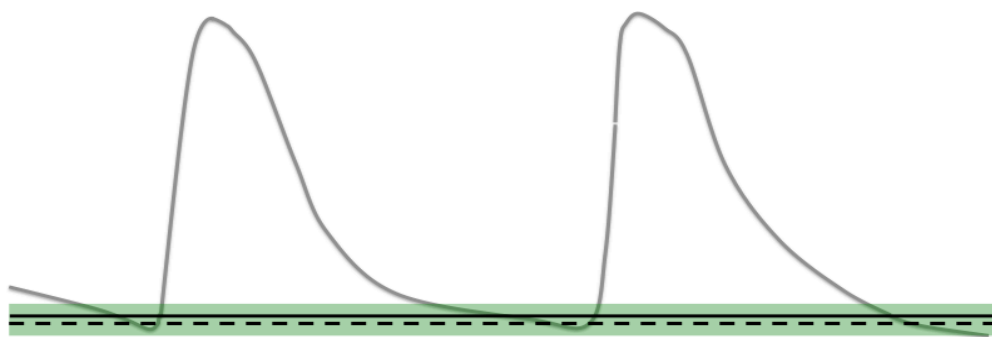


Figure 17 : Prise en compte de l'effet mémoire et du blanc de mesure. La zone verte indique la période de mesure du blanc analytique (1 bloc où 60 mesures en 30 secondes). Lorsqu'on prend en compte la moyenne de l'intensité du blanc précédant l'échantillon (trait noir continu), on surestime la contribution du blanc machine à cet échantillon car le blanc continue légèrement à diminuer pendant la mesure de l'échantillon. Comme il est complexe de calculer précisément le blanc à retrancher de la mesure de l'échantillon, nous avons fait le choix au LSCE de retrancher la moyenne des 10 dernières valeurs mesurées pour les blancs (trait noir discontinu) comme étant le meilleur compromis.

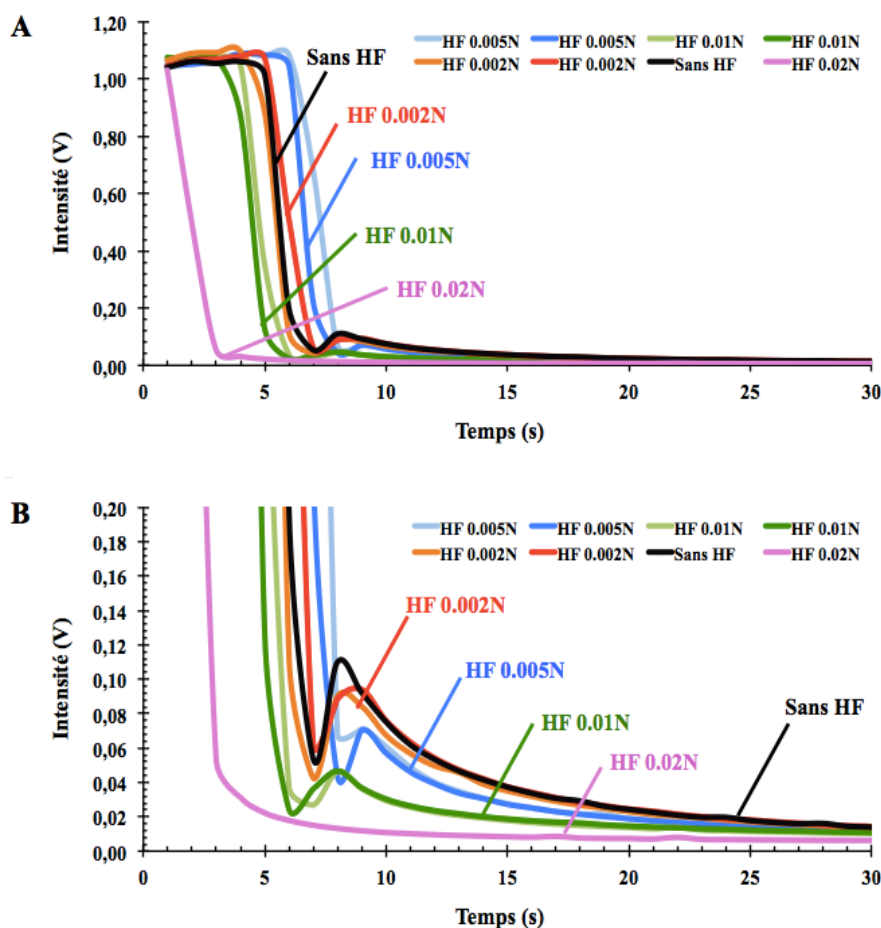


Figure 18 : Effet de l'acide fluorhydrique (HF) sur le temps de rinçage lors de la mesure du $\delta^{11}\text{B}$ par le Neptune^{Plus} au LSCE. (A) Plus la concentration en HF est élevée, plus la chute du signal isotopique est rapide. (B) Zoom de la figure 8A : plus la concentration en HF est élevée, plus le rinçage est rapide. Les concentrations de HF sont 0,002N (rouge), 0,005N (bleu), 0,01 (vert) et 0,02 (rose). Le témoin sans HF est en couleur noire.

supérieur au pourcentage de blanc retranché avec les 10 dernières mesures, il est suffisant pour augmenter significativement l'incertitude sur la mesure (Foster, 2008). De plus, la concentration de l'échantillon précédent impacte directement le niveau du blanc à déduire pour l'échantillon suivant. Il est donc indispensable que la concentration en bore de la solution de NBS SRM 951 utilisée pour le bracketing soit identique à celles des échantillons, à 10 % près, comme il a été déterminé dans la littérature (Foster, 2008; Louvat et al., 2011a).

Afin d'améliorer la capacité de rinçage de la solution nitrique utilisée (HNO_3 0,05N) mais également de limiter la fixation du bore sur les parois pendant le passage des solutions à 200 ppb, l'utilisation d'acide fluorhydrique (HF) à différentes concentrations a été évaluée pour réduire le temps de rinçage (Figure 18). La stratégie analytique consiste à maintenir le rinçage qui était programmé classiquement dans le protocole de mesure, et d'ajouter l'équivalent d'une concentration finale de HF 0,02N pour le premier rinçage. De cette façon, le temps de rinçage est diminué d'environ 2 minutes (Figure 18). D'autre part, le blanc instrumental et les échantillons et standards NBS SRM 951 contiennent une concentration de HF 0,0066N. Cela permet d'avoir des niveaux de blanc de 0,5 à 1 % en routine. Ces concentrations de HF ont été choisies en respectant le compromis entre l'amélioration apportée pour le rinçage et le risque chimique de l'utilisateur.

2.6.2 Les systèmes d'introduction et les niveaux de blanc instrumental

Différents modes d'introduction des solutions dans la source ICP ont été proposés ces dernières années pour prendre en compte l'effet mémoire du bore et établir le meilleur compromis entre le niveau du blanc de mesure et le temps de rinçage. L'injection d'ammonium gazeux ($\text{NH}_3(\text{g})$) dans la chambre à vaporisation d'un ICP-QMS avait ainsi permis de limiter les rinçages à ~ 2 min pour l'obtention d'un blanc instrumental de l'ordre de quelques pourcents (Al-Ammar et al., 2000). Cette approche a été plus récemment reprise par Foster (2008) pour la mesure des isotopes du bore sur le Neptune. Le fait d'injecter du $\text{NH}_3(\text{g})$ dans le système d'introduction des échantillons rend l'environnement interne basique et favorise ainsi le décrochage du bore des surfaces de fixation (Foster, 2008). Le blanc obtenu après 200 s de rinçage est d'environ 2 %. Ainsi, des triplicatas de mesures peuvent être produits environ toutes les 30 minutes, à une précision externe de 0,25 % (Foster, 2008).

Des systèmes d'introduction basés sur la désolvatation de l'échantillon (par exemple l'APEX) se sont montrés très efficaces pour augmenter la sensibilité de nombreux éléments chimiques, certains atteignant des gains de sensibilité d'un facteur 5 (Louvât et al., 2011a). Cependant, l'APEX conduit à l'évaporation complète du bore et ne peut donc pas être utilisé pour la mesure de ce système isotopique (Louvât et al., 2011a). En revanche, le système d'injection

directe (d-DIHEN, « *demountable Direct Injection High Efficiency Nebulizer* ») réduit la contribution des blancs à 0,5 % en 100 s (Louvât et al., 2011a) (en comparaison aux 200 s nécessaires dans le cas du $\text{NH}_3(\text{g})$ pour un niveau de 2 % de blanc (Foster, 2008). Cela permet la mesure de 5 à 6 échantillons par heure (Louvât et al., 2011a). La précision obtenue avec l'injection directe est 0,25 %, identique à celle de Foster (2008). Un autre avantage de l'injection directe est lié à une amélioration importante de la sensibilité (2 à 5 fois plus importante) (Louvât et al., 2011a). Avec l'automatisation de la méthode au cours de ces dernières années à l'IPGP, une déviation standard (2σ) proche de 0,1 % a pu être obtenue pour la plupart des échantillons (Figure 19). Toutefois, la mise en œuvre de ce mode d'introduction est complexe et, à ce jour, peu de laboratoires ont développé cette approche.

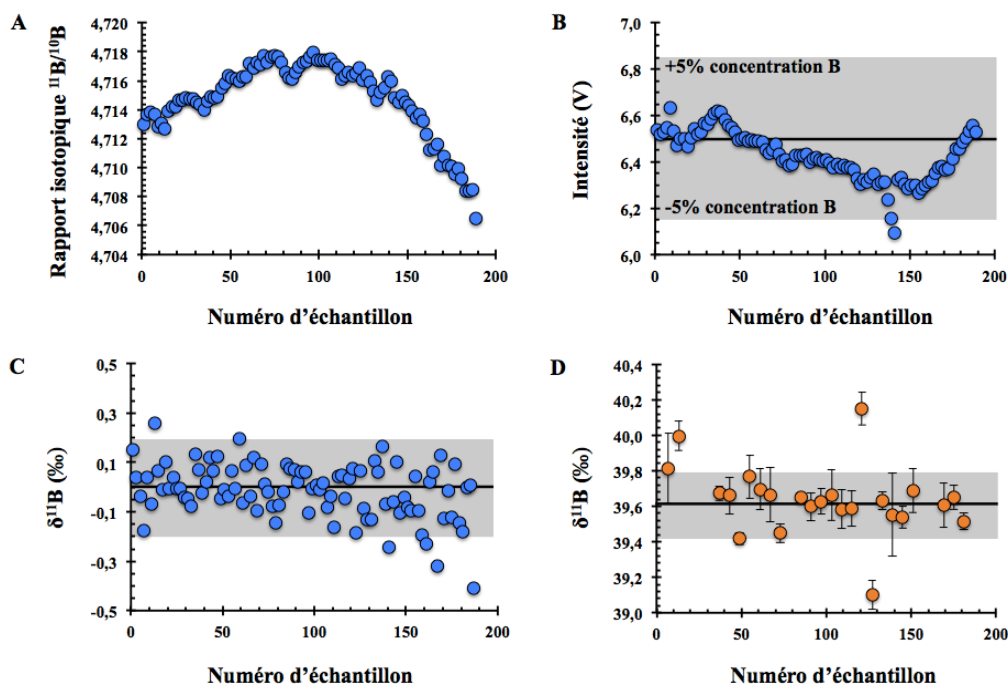


Figure 19 : Exemple de séquence analytique de $\delta^{11}\text{B}$ obtenue avec l'injection directe. (A) Rapport isotopique $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ du standard NBS SRM 951. (B) Intensité (V) des échantillons et standards mesurés. Comme l'intensité du signal est un reflet de la concentration, les échantillons et les standards possèdent la même concentration en bore, évitant ainsi de possibles biais de masse et améliorant la précision. La bande grisée correspond à l'intervalle de 5 % par rapport à la valeur initiale d'intensité du signal, 6,5 V (représenté par la ligne noire). (C) $\delta^{11}\text{B}$ du standard de *bracketing* NBS SRM 951. La zone grisée correspond à la reproductibilité externe de la technique ($\pm 0,25$ ‰, 2σ) (Louvât et al., 2011a) par rapport à la valeur théorique de 0 ‰ (ligne noire). (D) L'injection directe et la conformité des concentrations des échantillons permet d'obtenir des reproductibilités de triplicatas d'échantillons (eaux de mer dans cet exemple) de l'ordre de 0,1‰. La bande grisée correspond à la reproductibilité externe de la technique ($\pm 0,25$ ‰, 2σ) par rapport à la valeur théorique de 39,61 ‰ (ligne noire) (Foster et al., 2010).

Le système d'injection directe est composé d'une aiguille de verre borosilicaté avec un support en *Teflon*® (*DuPont and Nemours*, USA), qui supporte également un capillaire et un nébuliseur. L'optimisation du spray se fait à l'extérieur de la torche. En effet, il est nécessaire de vérifier sous une loupe binoculaire la position de l'extrémité du capillaire par rapport à l'extrémité de l'aiguille en verre, l'homogénéité et la taille des gouttelettes du spray produit (Louvât et al., 2011a). L'échantillon étant directement introduit sur le plasma, toute instabilité du flux d'échantillon vaporisé peut conduire à des instabilités du plasma, et donc des mesures du rapport isotopique (Louvât et al., 2011a). Des réglages du « *gas sample* » peuvent être nécessaires pour obtenir le flux de gouttelettes d'échantillon constant (Louvât et al., 2011a). Une fois qu'un flux constant est introduit dans le plasma, le signal est optimisé de la même façon que lors de l'injection classique, dans le but d'avoir le maximum de sensibilité et de stabilité du signal.

2.6.3 La méthode dite « rapide » de mesure isotopique du bore

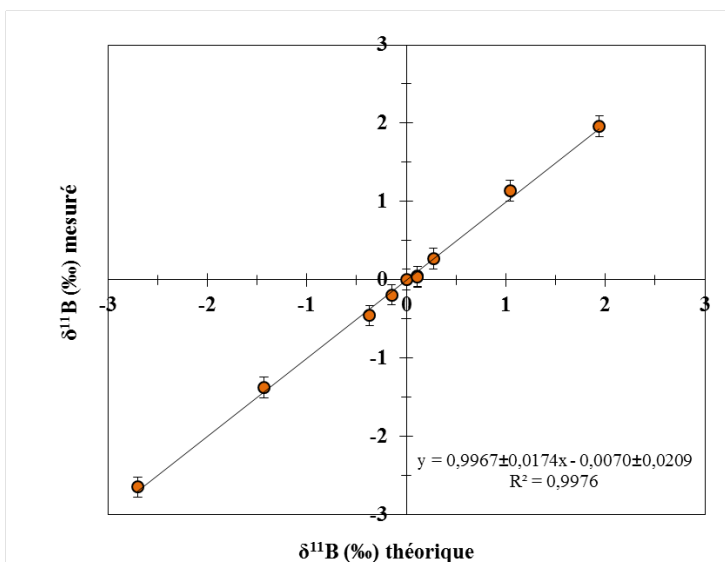
Dans le but d'améliorer la précision des mesures tout en diminuant considérablement leur temps de mesure, une deuxième méthode de mesure du $\delta^{11}\text{B}$ a été évaluée (E. Douville, communication personnelle). Cette méthode, destinée à mesurer de manière précise de petits écarts isotopiques ($< 2\text{‰}$), consiste à utiliser comme standard d'encadrement un échantillon de composition isotopique $\delta^{11}\text{B}$ connue et similaire à celle des échantillons inconnus. De cette façon, les échantillons inconnus et celui de référence sont analysés successivement sans étape de rinçage et sans passage de solutions de *bracketing* NBS SRM 951. Le standard secondaire utilisé comme référence dépend de la nature de l'échantillon à analyser.

Le protocole analytique se déroule en trois étapes. La première consiste à caractériser précisément la valeur $\delta^{11}\text{B}$ de la solution qui va servir de standard secondaire par le protocole classique de *bracketing*. Ensuite, un standard interne composé soit d'un standard ou soit d'un échantillon choisi comme référence, mélangé avec différentes quantités de standard NBS SRM 951, est alors analysé en méthode de *bracketing* afin de connaître la capacité du Neptune à mesurer précisément des écarts de $\pm 0,1\text{‰}$ à $\pm 2,0\text{‰}$ (Figure 20).

Ces mélanges isotopiques sont mesurés régulièrement dans l'objectif d'évaluer la stabilité du signal le long de la séquence analytique. Cette technique a montré la capacité de mesurer un échantillon toutes les 5 minutes avec une précision relative inférieure à $0,2\text{‰}$ (2σ). Les réglages instrumentaux sont sensiblement identiques à ceux du protocole classique. Les principaux changements effectués concernent le temps d'« *uptake* » et la durée des séquences de mesure. Pour chaque mesure isotopique (échantillon inconnu ou celui de référence), il est, d'une part,

vérifié que le nouvel échantillon a bien succédé au précédent (changement l'intensité du signal suite au mouvement de l'échantillonneur) et que, d'autre part, le signal du nouvel échantillon est stabilisé au début de l'acquisition de la mesure. De cette façon, une contribution de l'échantillon précédent inférieure à 2 % en signal est assurée. Cette méthode rapide a notamment été utilisée lors de l'analyse de l'homogénéité du $\delta^{11}\text{B}$ de l'eau de mer. La reproductibilité interne sur le standard externe m5 oscille entre 0,18 ‰ et de 0,14 ‰ (2σ), avec une moyenne de -0,93 ‰ à -0,89 ‰, en fonction de la séquence considérée. Le standard m1 a une valeur moyenne de -0,3 ‰ à 0,22 ‰ (2σ). La reproductibilité externe sur toutes les séquences de mesure rapide ($n = 3$) est de 0,16 ‰ ($n = 18$) sur m5 et 0,21 ‰ ($n = 13$) sur m1 (Figure 21).

Figure 20 : Capacité du Neptune à mesurer de faibles écarts isotopiques de $\delta^{11}\text{B}$ lors d'une séquence analytique en méthode rapide. Ces données ont été acquises sur le Neptune de l'IPGP avec le système d'introduction d'injection directe. Une solution standard JCp-1 (24,3 ‰) a été dopée par différents ajouts de solutions NASS2 (valeurs positives) et NBS SRM 951 (valeurs négatives) afin de pouvoir mesurer de faibles écarts isotopiques en bore, de $\pm 0,1$ à ± 2 ‰. Toutes les mesures ont confirmé les faibles écarts relatifs attendus à $\pm 0,1$ ‰ (Eric Douville, communication personnelle).



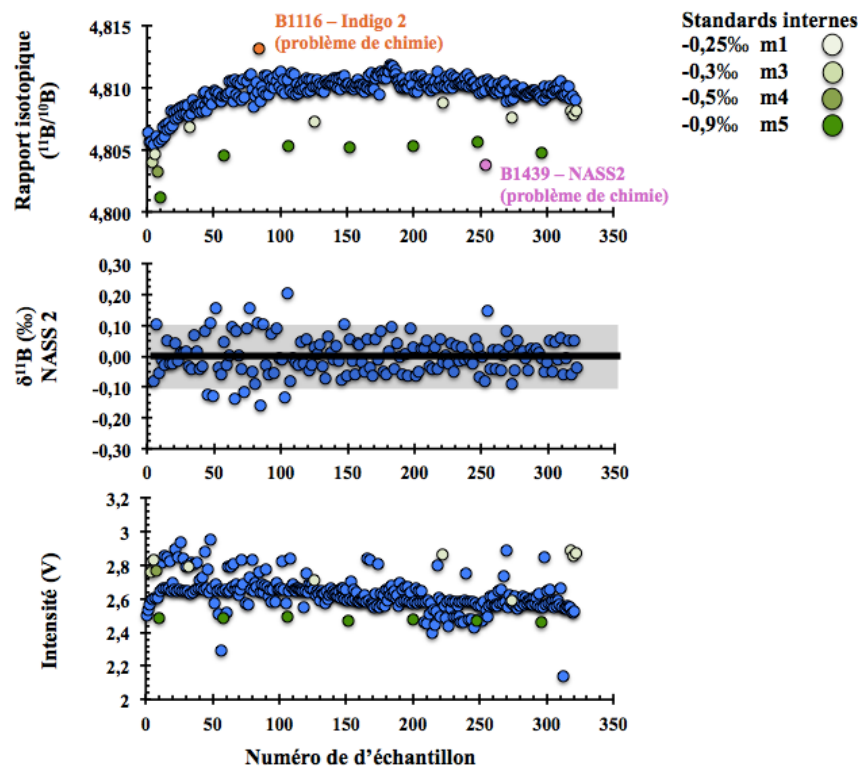
2.1 L'extraction des isotopes du bore par la méthode *batch*

Le protocole de séparation et d'extraction du bore en *batch* sur des échantillons d'eau de mer ou carbonatés a été développé au LSCE à partir de la procédure analytique de Lécuyer et al. (2002). Cette méthode comporte les mêmes étapes principales que l'extraction du bore par chromatographie échangeuse d'ions sur colonne utilisée dans l'autres laboratoires (Louvât et al., 2011a ; Trotter et al., 2011 ; Anagnostou et al., 2012 ; McCulloch et al., 2012b) : mise en solution de l'échantillon, adsorption du bore sur la résine, lavage de la résine et élution. Les détails de chacune des étapes sont expliqués en Annexe 7.4.1 (page 351). La méthode *batch* présente les avantages suivants :

- du fait de sa manipulation sous forme de billes entières, la maniabilité de la résine est plus facile ;

- les échantillons peuvent être mis au contact de la résine spécifique du bore sans passage préalable sur une résine cationique ;
- même si un effet de sels résiduels peut être observé (Guerrot et al., 2011; Louvat et al., 2011a), celui-ci est minimisé lors des étapes successives de rinçage de la résine à l'eau Ultrapure MilliQ ® ;
- la méthode *batch* permet d'extraire le bore de 25 échantillons ou standards dans une même séance de chimie. Ainsi, le groupe d'échantillons appartenant à la même séance sera dorénavant appelé « *batch* » ;
- le rendement chimique de la méthode *batch* est proche de 100 % (Douville et al., 2010). Ceci est primordial pour l'application de la technique car il existe un risque de fractionnement si le taux de récupération du bore est inférieur à 95 % (Lemarchand, 2001) ;
- un des plus grands avantages que présente la méthode *batch* est sa grande reproductibilité au sein d'un même batch, qui peut atteindre 0,1 ‰ à 0,2 ‰ (2σ) (Douville et al., 2010).

Figure 21 : Exemple de résultats obtenus lors d'une séquence mettant en œuvre la méthode dite « rapide » de mesure isotopique du bore. Environ 150 échantillons d'eau de mer ont été mesurés en une seule séquence. A cela s'ajoute une solution de référence NASS2 utilisée pour le *bracketing* des échantillons. De haut en bas, sont présentés les rapports isotopiques $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ de toutes les mesures, les valeurs $\delta^{11}\text{B}$ (‰) pour la solution standard de *bracketing* NASS2 et les intensités mesurées (V) pour les échantillons et les standards mesurés. Les échantillons N° B1439 et B1116 ont subi un problème pendant l'étape d'extraction et de purification chimique du bore expliquant leurs rapports isotopiques différents des autres rapports mesurés pour les eaux de mer. Les points verts correspondent aux valeurs mesurées pour les standards internes m1 à m5. Ils permettent de suivre la capacité de la méthode dite « rapide » à mesurer précisément de faibles écarts isotopiques. Les points verts foncé correspondent à des écarts attendus de -0,9 ‰ (m5) et les points verts clairs à des écarts de -0,25 ‰ (m1).



2.1.1 La résine Amberlite IRA 743 ® spécifique au bore

L'extraction et la purification du bore et ses isotopes par la méthode *batch* sont réalisées sur la résine échangeuse d'ions Amberlite IRA 743 ®. Spécifique au bore, c'est une résine macroporeuse qui consiste en un squelette de polystyrène sur lequel sont greffées des groupements fonctionnels amine tertiaire N-méthyl-D-glucamine ($-N(CH_3)C_6H_8(OH)_5$). Cette résine contient des radicaux sorbitols sur lesquels le bore va se fixer à pH neutre ou basique à la résine à travers le complexe C-O-B. Cette fixation a lieu sur des sites tétraédriques. En conditions acides, le complexe sorbitol n'est plus stable et le bore est donc libéré. Les sites d'adsorption présentent une affinité dix fois moindre pour l'acide borique trigonal que pour les anions borates (Lemarchand, 2001).

Une résine se définit par sa capacité d'adsorption d'un élément, soit le nombre total de sites de fixation pour une quantité de résine donnée. La capacité d'absorption dépend donc principalement de la quantité de résine utilisée. Toutefois d'autres paramètres semblent également agir sur celle-ci, comme la force ionique de la solution en contact ou la concentration d'autres éléments fixables (Lemarchand, 2001 ; Paris, 2009). L'Amberlite IRA 743® a une capacité de fixation de l'ordre de $0,5 \text{ mg B.ml}^{-1}$ (Lemarchand, 2001).

2.1.2 Détermination des incertitudes analytiques et influence de la quantité en bore dans la chimie

La méthode *batch* est utilisée en routine pour des quantités en bore de l'ordre de $20 \text{ } \mu\text{g}$ de bore (Douville et al., 2010) (Annexe 7.4.1, page 351). Cependant, dans le cadre de cette thèse, la nécessité d'analyser des échantillons de petite taille et quantité en bore, environ $1 \text{ } \mu\text{g}$ de bore, a motivé le développement d'un protocole en *batch* adapté pour ce type d'échantillons. Ces échantillons sont les suivants :

- les coraux profonds de culture des espèces *Lophelia pertusa* et *Madrepora oculata* qui ont été cultivés au Laboratoire Océanographique de Villefranche (LOV) par C. Maier. Les quantités en bore disponibles pour réaliser des mesures isotopiques du bore sont de l'ordre de $0,5$ à $1 \text{ } \mu\text{g}$ de bore par échantillon ;
- les eaux de mer de faible salinité provenant de l'océan Arctique (fournis par A. Leif, Université de Gothenburg, Suède). En fonction de la relation linéaire établie entre la salinité et la concentration en bore (Lee et al., 2010), la

concentration de ces échantillons est estimée de 2 à 5 µg pour une gamme de salinité comprise entre 3 et 8 ;

- les carbonates anciens provenant de la séquence Nama (550 millions d'années, Ma) en Namibie (fournis par J. Ries, Université de Caroline du Nord, Etats-Unis), qui ont une teneur qui varie entre 0,08 et 0,75 µg de bore.

Des tests réalisés sur la méthode *batch* adaptée aux faibles concentrations de bore ont été réalisés pour déterminer un potentiel fractionnement isotopique résultant de la présence des réactifs chimiques, de la résine ou des tubes employés. D'une manière générale, il n'a pas été relevé d'effet majeur des réactifs. Les détails de ces tests sont expliqués dans l'Annexe 7.4.2 (page 354).

Lors de premières mesures, un fort fractionnement isotopique (~ 1 ‰) a été observé pour des eaux de mer de faible salinité provenant de la mer Arctique. Des exercices supplémentaires ont donc été réalisés en utilisant la solution standard NASS2 et différentes combinaisons d'ajout de résine (2,5 à 500 mg), d'échantillon prélevé (correspondant à des quantités en bore allant de 0,01 à 20 µg de bore) ou de volume de mise en contact de l'échantillon avec la résine (de 0,175 à 5 ml) (Figure 22). Ces travaux ont permis d'observer une relation entre la quantité de résine utilisée et la concentration de l'échantillon. Le protocole d'extraction du bore usuel au LSCE par *batch* (Douville et al., 2010) est caractérisé par le rapport suivant :

$$\frac{\text{Quantité de résine (mg)}}{\text{Quantité de bore (mg)}} = \frac{500 \text{ mg (Douville et al., 2010)}}{0,02 \text{ mg (Douville et al., 2010)}} = 2,5 \cdot 10^4 \quad \text{Équation 14}$$

Ce rapport entre la quantité de résine et la quantité de bore présente lors de l'extraction du bore par la méthode *batch* permet de s'affranchir d'un biais isotopique majeur lié au protocole expérimental, comme le montre l'accord entre le $\delta^{11}\text{B}$ des standards et leur valeurs attendues (Douville et al., 2010). En conséquence, tout autre rapport est susceptible d'induire un fractionnement isotopique, ceci est d'autant plus vrai que la différence de ce rapport est grande. Par exemple, pour le rapport $1 \cdot 10^6$, ce fractionnement isotopique devient très marqué (environ +5‰) sur la NASS2 et le NBS SRM 951 (Figure 22). A l'inverse, un fractionnement isotopique de l'ordre d'environ -1 ‰ est observé pour le rapport $2 \cdot 10^3$ (Figure 22). Le fait que la résine relâche du bore (Annexe 7.4.2, page 354) peut être une des raisons de ces fractionnements isotopiques. De même, la capacité d'extraire et de récupérer les 100 % du bore d'un échantillon de petite taille est d'autant plus difficile que la quantité de résine est élevée et donc que le rapport ci-dessus est grand. Le rôle important du rapport entre la quantité de résine et la teneur en bore de l'échantillon semble être confirmé (Paris, 2009) et illustre la sensibilité du rendement de la résine Amberlite IRA 743 ® (Lemarchand, 2001 ; Paris, 2009).

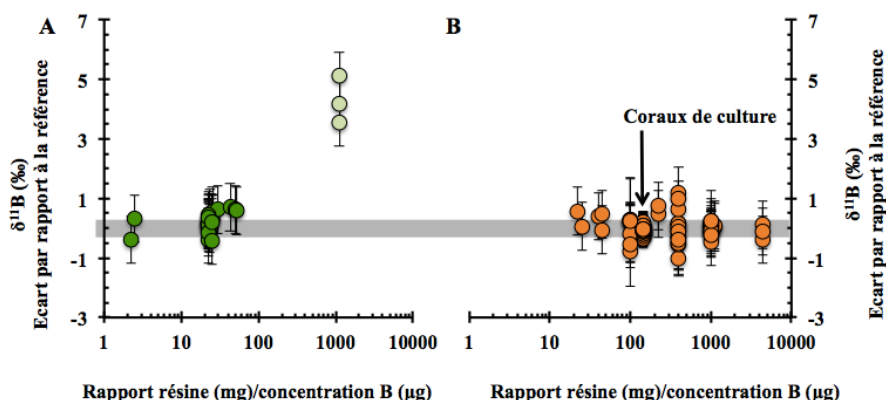


Figure 22 : (A) Mise en évidence d'un fractionnement isotopique dans la méthode *batch* lié au rapport entre la quantité de résine employée et celle en bore pour les standards NASS2 et NBS SRM 951. Les compositions isotopiques des standards sont illustrées en fonction de l'écart par rapport à leur valeur de référence : 0 ‰ pour NBS SRM 951 (Cantazaro et al., 1970) et 39,66 ‰ (Voir la Section 2.8, puis Annexe 7.5 en page 363 pour plus de détails). Les points verts représentent les écarts entre les valeurs mesurées et celles attendues. Les standards ont ici subi une extraction du bore par le protocole de chimie en *batch* classique adapté pour 20 μg de bore (Douville et al., 2010). Le fractionnement isotopique est majeur (environ + 5 ‰) quand la quantité en bore traitée devient trop faible par rapport à celle de la résine (points vert clair). (B) Après adaptation du protocole *batch* pour les petites quantités en bore, le fractionnement isotopique mis en évidence sur les standards devient négligeable, particulièrement pour ceux préparés en salle blanche. La qualité des mesures obtenue sur les standards présents dans les *batches* réalisés pour les coraux de culture est illustrée en Figure 23.

Pour les échantillons de petites tailles, une adaptation du protocole initial a donc été mise en place afin de s'affranchir de ce fractionnement isotopique. Cela consiste notamment à ajuster les volumes de réactifs et de mise en contact de l'échantillon avec la résine afin de conserver un rapport constant et proche du protocole initial entre la quantité de résine et la quantité en bore issus des échantillons.

Aussi, des extractions chimiques ont été réalisées sur des quantités initiales en bore de 0,1, 0,25 et 1 μg de bore pour les standards NASS2 et NASS6, NBS SRM 951, JCp-1 et JCt-1. Ce travail a été réalisé hors et en salle blanche pour contraindre les potentielles contaminations dues à l'environnement de travail. Hors salle blanche, certaines mesures isotopiques des standards ont montré des incertitudes analytiques comprises entre 0,5 ‰ et 1,3 ‰ (2σ) selon les standards mesurés (Figure 23). L'incertitude isotopique associée aux standards des *batches* préparés en salle blanche a été réduite avec, par exemple, des valeurs de l'ordre de 0,15-0,25 ‰ (2σ) pour les standards utilisés lors de la préparation des coraux de culture. Pour tous les échantillons pauvres en bore ou de petite taille préparés en salle blanche, dont les coraux de culture, l'incertitude isotopique associée à la chimie et à la mesure sur le Neptune du LSCE est de

l'ordre 0,3-0,5 ‰ (2σ) (Tableau 3). Pour les coraux de culture, les valeurs $\delta^{11}\text{B}$ moyennes obtenues pour les standards sont : $39,71 \pm 0,21$ ‰ (2σ) pour la NASS2 ($n = 2$) ; $39,56 \pm 0,31$ ‰ (2σ) pour la NASS6 ($n = 8$) ; $-0,12 \pm 0,18$ ‰ (2σ) pour le NBS SRM 951 ($n = 8$) ; $24,38 \pm 0,14$ ‰ (2σ) pour le JCp-1 et $16,23 \pm 0,07$ ‰ (2σ) pour le JCt-1 (Figure 23). D'autre part, ce test confirme que la composition isotopique du bore pour les eaux de mer de référence NASS2 et NASS6 ne présente pas de différences significatives ($p = 0,0006$) (Figure 23 et Tableau 3).

La cohérence des résultats isotopiques $\delta^{11}\text{B}$ obtenus pour les différents standards inclus dans chaque *batch* avec leurs valeurs de référence est un bon indicateur de la qualité analytique incluant à la fois l'étape d'extraction chimique du bore et l'étape de mesure sur le Neptune. Il est donc impératif de vérifier la cohérence des valeurs des standards d'un *batch*. Une correction sur les mesures des échantillons est apportée pour chaque *batch* si un biais isotopique significatif et systématique est observé pour tous les standards du *batch*.

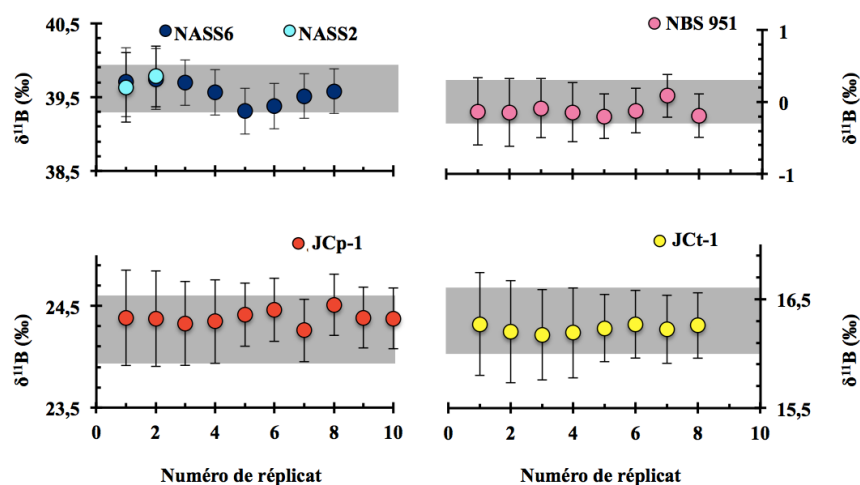


Figure 23 : Accord des standards NASS2 et 6, NBS SRM 951, JCp-1 et JCt-1 avec leurs valeurs de référence après l'extraction des isotopes du bore par la méthode *batch* adaptée aux échantillons à faible teneur en bore. Les bandes grises correspondent à l'intervalle de confiance ± 0.25 ‰ (2σ) (Foster, 2008 ; Louvat et al., 2011a ; Foster et al., 2013). Ces échantillons correspondent aux standards (entre 8 et 10 répétitions sur les deux *batches*) de la chimie d'extraction des coraux de culture, pour lesquels le protocole d'extraction en batch a été adapté pour les échantillons contenant $0,7 \mu\text{g B}$. Les barres d'erreurs correspondent à l'incertitude liée à la chimie. L'incertitude exprimée par les barres d'erreur correspond à l'incertitude de la chimie analytique, et plus particulièrement au décalage entre la valeur théorique des standards et leur valeur mesurée au sein de la séquence analytique. Un total de 4 séquences a été réalisé pour la mesure de ces échantillons, avec des décalages compris entre 0,3 ‰ et 0,47 ‰ (2σ).

2. La mesure des isotopes du bore

Tableau 3 : Tableau de synthèse de l'analyse isotopique du bore des coraux de culture par le Neptune. Les séquences en gris clair correspondent au *batch* 1 et en gris foncé au *batch* 2.

| Séquence | Echantillon | $\delta^{11}\text{B}$ (‰) | Valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ de référence (‰) | Ecart | Valeur de $\delta^{11}\text{B}$ après correction (‰) | Incertitude liée à la chimie (‰) | Ecart type interne NBS SRM 951 (<i>bracketing</i>) (‰, 2 σ) | Ecart type interne NASS2 (‰, 2 σ) |
|---------------------------------------|--------------|------------------------------|--|-------|---|---|--|--|
| Facteur de correction lié à la chimie | | | 0,47 | | | | | |
| 1 | B1611-NASS6 | 40,18 | 39,66 | 0,52 | 39,70 | 0,47 | 0,09 | 0,12 |
| 1 | B1612-NASS2 | 40,11 | 39,66 | 0,52 | 39,63 | 0,47 | 0,09 | 0,12 |
| 1 | B1613-NBS951 | 0,35 | 0 | 0,35 | -0,13 | 0,47 | 0,09 | 0,12 |
| 1 | B1614-NBS951 | 0,33 | 0 | 0,33 | -0,15 | 0,47 | 0,09 | 0,12 |
| 1 | B1615-JCp-1 | 24,86 | 24,3 | 0,56 | 24,38 | 0,47 | 0,09 | 0,12 |
| 1 | B1616-JCp-1 | 24,86 | 24,3 | 0,56 | 24,38 | 0,47 | 0,09 | 0,12 |
| 1 | B1617-JCt-1 | 16,75 | 16,3 | 0,45 | 16,27 | 0,47 | 0,09 | 0,12 |
| 1 | B1618-JCt-1 | 16,68 | 16,3 | 0,38 | 16,20 | 0,47 | 0,09 | 0,12 |
| Facteur de correction lié à la chimie | | | 0,41 | | | | | |
| 3 | B1611-NASS6 | 40,16 | 39,66 | 0,50 | 39,75 | 0,41 | 0,11 | 0,17 |
| 3 | B1612-NASS2 | 40,19 | 39,66 | 0,53 | 39,78 | 0,41 | 0,11 | 0,17 |
| 3 | B1613-NBS951 | 0,33 | 0 | 0,33 | -0,09 | 0,41 | 0,11 | 0,17 |
| 3 | B1614-NBS951 | 0,27 | 0 | 0,27 | -0,14 | 0,41 | 0,11 | 0,17 |
| 3 | B1615-JCp-1 | 24,74 | 24,3 | 0,44 | 24,33 | 0,41 | 0,11 | 0,17 |
| 3 | B1616-JCp-1 | 24,76 | 24,3 | 0,46 | 24,35 | 0,41 | 0,11 | 0,17 |
| 3 | B1617-JCt-1 | 16,58 | 16,3 | 0,28 | 16,17 | 0,41 | 0,11 | 0,17 |
| 3 | B1618-JCt-1 | 16,60 | 16,3 | 0,30 | 16,19 | 0,41 | 0,11 | 0,17 |
| Facteur de correction lié à la chimie | | | 0,31 | | | | | |
| 1 | B1636-NASS6 | 40,01 | 39,66 | 0,35 | 39,70 | 0,31 | 0,09 | 0,12 |
| 1 | B1637-NASS6 | 39,87 | 39,66 | 0,21 | 39,56 | 0,31 | 0,09 | 0,12 |
| 1 | B1638-NBS951 | 0,11 | 0 | 0,11 | -0,20 | 0,31 | 0,09 | 0,12 |
| 1 | B1639-NBS951 | 0,19 | 0 | 0,19 | -0,12 | 0,31 | 0,09 | 0,12 |
| 1 | B1640-JCp-1 | 24,72 | 24,3 | 0,42 | 24,41 | 0,31 | 0,09 | 0,12 |
| 1 | B1641-JCp-1 | 24,77 | 24,3 | 0,47 | 24,46 | 0,31 | 0,09 | 0,12 |
| 1 | B1642-JCp-1 | 24,57 | 24,3 | 0,27 | 24,26 | 0,31 | 0,09 | 0,12 |
| 1 | B1643-JCt-1 | 16,54 | 16,3 | 0,24 | 16,23 | 0,31 | 0,09 | 0,12 |
| 1 | B1644-JCt-1 | 16,58 | 16,3 | 0,28 | 16,27 | 0,31 | 0,09 | 0,12 |
| 1 | B1645-NASS6 | 39,62 | 39,66 | -0,04 | 39,31 | 0,31 | 0,09 | 0,12 |
| Facteur de correction lié à la chimie | | | 0,03 | | | | | |
| 2 | B1645-NASS6 | 39,69 | 39,66 | 0,03 | 39,38 | 0,31 | 0,06 | 0,05 |
| Facteur de correction lié à la chimie | | | 0,30 | | | | | |
| 4 | B1636-NASS6 | 39,81 | 39,66 | 0,15 | 39,51 | 0,30 | 0,30 | 0,16 |

(Suite)

| Séquence | Echantillon | $\delta^{11}\text{B}$ | Valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ de référence | Ecart | Valeur de $\delta^{11}\text{B}$ après correction | Incertitude liée à la chimie | Ecart type interne NBS SRM 951 (<i>bracketing</i>) (2σ) | Ecart type interne NASS2 (2σ) |
|----------|--------------|-----------------------|---|-------|--|------------------------------|--|--|
| 4 | B1637-NASS6 | 39,88 | 39,66 | 0,22 | 39,58 | 0,30 | 0,30 | 0,16 |
| 4 | B1638-NBS951 | 0,39 | 0 | 0,39 | 0,09 | 0,30 | 0,30 | 0,16 |
| 4 | B1639-NBS951 | 0,11 | 0 | 0,11 | -0,19 | 0,30 | 0,30 | 0,16 |
| 4 | B1640-JCp-1 | 24,81 | 24,3 | 0,51 | 24,51 | 0,30 | 0,30 | 0,16 |
| 4 | B1641-JCp-1 | 24,69 | 24,3 | 0,39 | 24,39 | 0,30 | 0,30 | 0,16 |
| 4 | B1642-JCp-1 | 24,68 | 24,3 | 0,38 | 24,38 | 0,30 | 0,30 | 0,16 |
| 4 | B1643-JCt-1 | 16,52 | 16,3 | 0,22 | 16,22 | 0,30 | 0,30 | 0,16 |
| 4 | B1644-JCt-1 | 16,56 | 16,3 | 0,26 | 16,26 | 0,30 | 0,30 | 0,16 |

Ceci est particulièrement important dans le cas de la production de séries de mesures impliquant plusieurs *batches* et dont les variations isotopiques attendues sont très faibles. De plus, même si la différence inter-*batch* est faible (généralement inférieure à 0,25 ‰) (Douville et al., 2010), des différences entre les *batches* subsistent et cela nécessite de prendre en compte les valeurs des standards insérés dans chaque *batch*. Pour compléter l'illustration de ces propos, deux autres exemples sont présentés dans l'Annexe 7.4.3 en page 359.

En conséquence, c'est la reproductibilité des mesures de la solution de référence permettant le *bracketing* (reproductibilité interne de l'instrument, condition instrumentale de la séquence analytique) mais également l'accord des valeurs isotopiques des standards utilisés des différents *batches* qui va déterminer la qualité des mesures isotopiques réalisées et donc l'incertitude isotopique globale incluant l'étape d'extraction chimique et de la mesure sur le Neptune. La valeur finale de l'incertitude des mesures correspond à la propagation de l'erreur analytique et l'erreur liée à la chimie selon l'équation 15 :

$$\text{Erreur totale} = \sqrt{(E_{\text{analyse}})^2 + (E_{\text{chimie}})^2} \quad \text{Équation 15}$$

2.2 Homogénéité géochimique de l'eau de mer vis-à-vis des isotopes du bore

2.2.1 Contexte scientifique

Un des prérequis pour l'application d'un traceur géochimique dans les carbonates biogéniques est que sa composition dans l'eau de mer soit constante dans le temps et homogène dans l'ensemble des bassins océaniques. Du fait du long temps de résidence du bore dans les océans (11-17 millions d'années) (Lemarchand et al., 2002a) par rapport au temps de mélange des océans (10^3 années), l'océan est supposé homogène en concentration et en composition isotopique du bore (Foster et al., 2010). C'est pour cette raison que l'eau de mer a traditionnellement été utilisée comme standard de la mesure du $\delta^{11}\text{B}$. La détermination précise de sa valeur de $\delta^{11}\text{B}$ ($\delta^{11}\text{B}_{\text{EDM}}$) est nécessaire dans le calcul du pH de l'eau de mer par les isotopes du bore, comme le montre l'équation 12 (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001) :

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{B}} - \log_{10} \left(\frac{(\delta^{11}\text{B}_{\text{EDM}} - \delta^{11}\text{B}_{\text{carbonate}})}{\delta^{11}\text{B}_{\text{EDM}} - (\alpha_{\text{B3-B4}} * \delta^{11}\text{B}_{\text{carbonate}}) - 1000 * (\alpha_{\text{B3-B4}} - 1)} \right) \quad \text{Équation 12}$$

Il est aujourd'hui connu que le bore dans l'eau de mer varie de façon linéaire en fonction de la salinité de l'eau de mer (Lee et al., 2010), mais peu d'études concernent le lien entre les isotopes du bore et la salinité. De plus, les environnements particuliers où le pH de l'eau de mer est assez variable comme les environnements côtiers, les zones de productivité biologique ou les eaux profondes peuvent potentiellement présenter des variations du $\delta^{11}\text{B}$ de l'eau de mer. Cette étude vise à déterminer la valeur de la composition isotopique du bore de l'eau de mer et à discerner de faibles variations globales, régionales ou locales du $\delta^{11}\text{B}$ de l'eau de mer et de certains éléments chimiques (Li, B, Mg, Sr, U), qui sont de plus en plus utilisés dans les reconstitutions paléocéanographiques.

L'analyse chimique de 235 échantillons naturels d'eau de mer représentatifs des différents bassins océaniques du globe et des trois environnements marins cités ci-dessus (environnements côtiers, les zones de productivité biologique ou les eaux profondes) (Figure 24) a été réalisée par la méthode « rapide ». Les séquences ont été calibrées avec les standards m5 et m1 présentées auparavant dans ce Chapitre, avec des différences de -0,25 ‰ et -0,9 ‰.

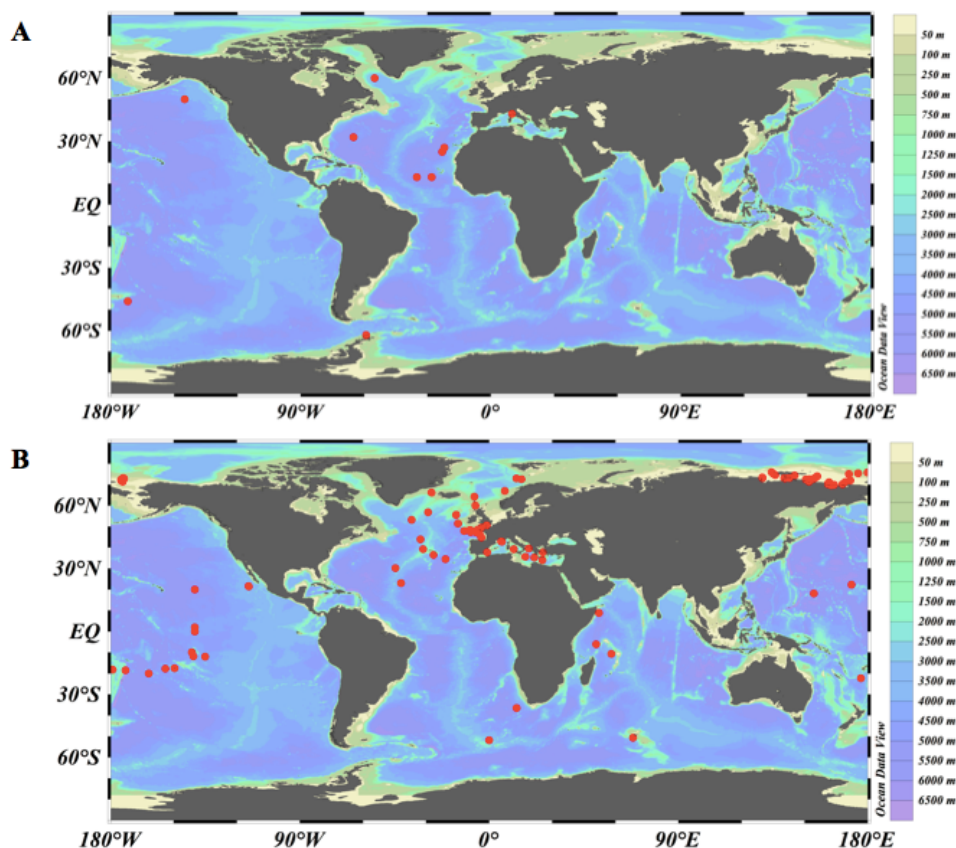


Figure 24 : Localisation géographique des prélèvements des échantillons d'eau de mer analysés pour la détermination de leur $\delta^{11}\text{B}$ (‰). (A) Échantillons analysés par Foster et al. (2010). Les échantillons proviennent des océans Pacifique Nord, Atlantique Nord et Austral et de la mer Méditerranée (Tableau 31 en Annexe 7.6, page 373). L'échantillon de la mer Méditerranée correspond au standard IAEA-B1 (Gonfiantini et al., 2003; Tonarini et al., 2003). (B) Échantillons analysés dans le cadre de cette étude. Les campagnes de prélèvement et les paramètres environnementaux sont répertoriés dans les Tableaux 19 et 20. Graphe réalisé par ODV (Schlitzer, 2012).

L'homogénéité des isotopes du bore de tous les échantillons a été étudiée à partir de la valeur précise du standard d'eau de mer NASS2 déterminée par dilution isotopique. Ces 235 échantillons proviennent d'un total de 14 campagnes océanographiques et de deux sites fixes de suivi hydrographique des conditions locales. Dans tous les cas, ces échantillons ont été gentiment fournis par des responsables de mission ou des participants aux campagnes. Les détails des caractéristiques et de la provenance des échantillons se trouvent dans les (Tableaux 31 et 32) (Annexe 7.6, page 373). La détermination de la valeur de la composition isotopique du bore de l'eau de mer se joue à des précisions de l'ordre de 0,1 ‰ (Foster et al., 2013). Une première étude détermine à partir de 28 échantillons d'eau de mer une valeur médiane de $\delta^{11}\text{B}$ de $39,61 \pm 0,20$ ‰ (Foster et al., 2010). Récemment, la valeur de $39,65 \pm 0,41$ ‰ (2σ) a été déduite d'un

exercice d'inter-comparaison entre 4 laboratoires (Foster et al., 2013). Cette étude représente non seulement un apport important aux études déjà existantes dans la littérature (Foster et al., 2010), mais également un défi analytique pour obtenir la plus grande précision possible.

2.2.2 Détermination de la valeur de la composition isotopique du bore du standard NASS2 par dilution isotopique

Afin de déterminer précisément la composition isotopique de bore du standard NASS2, un exercice de dilution isotopique a été mis en œuvre². La dilution isotopique (IDMS, « *Isotopic Dilution Mass Spectrometry* ») est une méthode analytique qui permet de déterminer avec précision une composition isotopique ou la concentration d'un élément dans un échantillon. La méthode IDMS consiste à mesurer de manière précise (Milton et Wang, 2006) :

- un rapport isotopique inconnu d'un élément présent dans une solution ;
- un rapport isotopique d'une solution de référence, dont le système isotopique du même élément est connu et significativement enrichi ou appauvri ;
- un rapport isotopique d'un ou plusieurs mélanges de ces deux dernières solutions.

A la différence des techniques traditionnelles qui dépendent de l'intensité d'un signal analytique, le principe de la dilution isotopique est basé sur des rapports, ce qui augmente de façon très importante la précision de la valeur isotopique ou élémentaire recherchée. Cette précision est d'autant meilleure que les mesures des compositions isotopiques sont justes, précises et permettent de s'affranchir des erreurs de mesure associés au biais de masse analytique ou à des interférences spectrales. Les autres avantages de la dilution isotopique sont la compensation des pertes de matériels lors de la chimie avec l'utilisation d'un standard interne qui est semblable ou identique à l'élément étudié. Enfin, les exercices de calibration et les processus de séparation quantitative ne sont pas nécessaires. Par contre, la composition isotopique et l'abondance des matériels isotopiques ajoutés à la substance à analyser doivent être connus précisément à l'avance (Vogl et Rosner, 2012).

Dans cette étude, des mélanges ont été réalisés à partir de deux standards d'acide borique NBS SRM 951 et NBS SRM 952 appauvris par rapport à l'échantillon, la NASS2. La gamme théorique de $\delta^{11}\text{B}$, variant de -42,3 ‰ à la valeur pure de la NASS2 ($39,61 \pm 0,20$ ‰, 2σ) (Foster

² Protocole mis en place par E. Douville.

et al., 2010), est couverte avec un total de 17 échantillons réalisés par mélange entre différentes quantités de standards NBS SRM 951, NBS SRM 952 et NASS2. Les échantillons ont été mesurés à deux reprises sur le Neptune du LSCE en injection par chambre micro-cyclonique et une fois sur celui de l'IPGP par injection directe. Les détails du protocole et des mesures analytiques sont présentés dans l'Annexe 7.5 en page 363.

La valeur $\delta^{11}\text{B}_{\text{NASS2}}$ issue de la moyenne des trois mesures analytiques différentes est égale à $39,655 \pm 0,012 \text{ ‰}$ reste en bon accord avec la littérature (Foster et al., 2010 ; 2013). En revanche elle diffère de la valeur moyenne ($39,46 \pm 1,45 \text{ ‰}$) issue d'une première synthèse bibliographique réalisée par Foster et al. (2010) (Figure 25). Ceci peut être expliqué par le fait que leur synthèse intègre des données publiées très faibles associées à une grande incertitude (notamment $37,70 \pm 3,00 \text{ ‰}$ (2σ) de Vengosh et al. (1991) et $37,70 \pm 1,20 \text{ ‰}$ (2σ) de Foster et al. (2006)) (Figure 25).

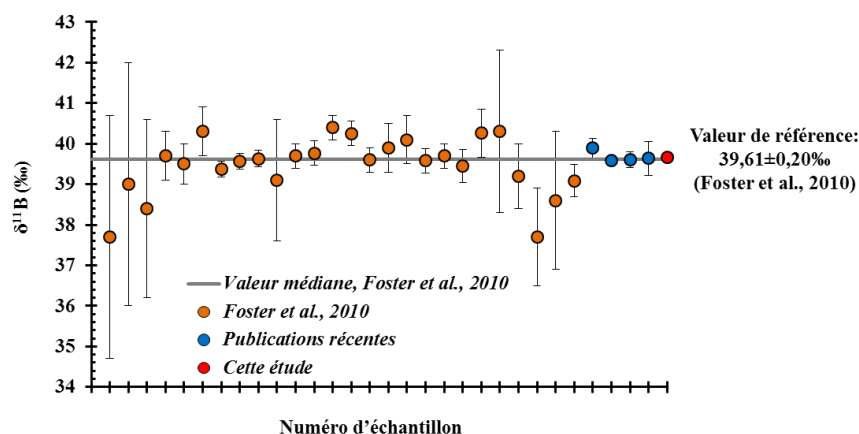


Figure 25 : Comparaison de la valeur $\delta^{11}\text{B}$ obtenue dans cette étude (point rouge) pour la solution de référence NASS2 avec les valeurs publiées dans la littérature pour différents échantillons d'eau de mer. Points oranges : valeurs issues de la synthèse de Foster et al. (2010). Points bleus : valeurs récemment publiées (Voir le Tableau 29 en Annexe 7.5).

Afin de comparer la valeur déduite de ce travail pour l'eau de mer avec celles de la littérature, un traitement statistique (3 tests successifs à 2σ) a été réalisé en prenant en compte l'ensemble des valeurs publiées. Les détails de ce traitement sont présentés dans le Tableau 30 dans l'Annexe 7.5. La médiane obtenue (et non la moyenne qui donne trop de poids statistique aux valeurs faibles précédemment citées) à partir de toutes les valeurs est égale à $39,62 \pm 1,31 \text{ ‰}$ ($n = 32$). Après élimination des valeurs les plus dispersées suite à 3 tests successifs à 2σ (Tableau 31), la valeur moyenne monte à $39,72 \pm 0,66 \text{ ‰}$ et la valeur médiane atteint $39,65 \text{ ‰}$ ($n = 25$). Cette dernière valeur est en accord avec la valeur de $39,65 \pm 0,01 \text{ ‰}$ obtenue pour la solution NASS2 déterminée par IDMS.

2.2.3 Homogénéité du $\delta^{11}\text{B}$ de l'océan global

L'ensemble des résultats obtenus (Figures 26 et 27) indique que l'océan est homogène en considérant l'incertitude analytique typique des mesures isotopiques du bore sur le Neptune de $\pm 0,25 \text{ ‰}$ (2σ) (Foster et al., 2010, 2013 ; Louvat et al., 2011a) ou l'incertitude analytique de $0,16 \text{ ‰}$ (2σ) associée à la méthode rapide développée ici.

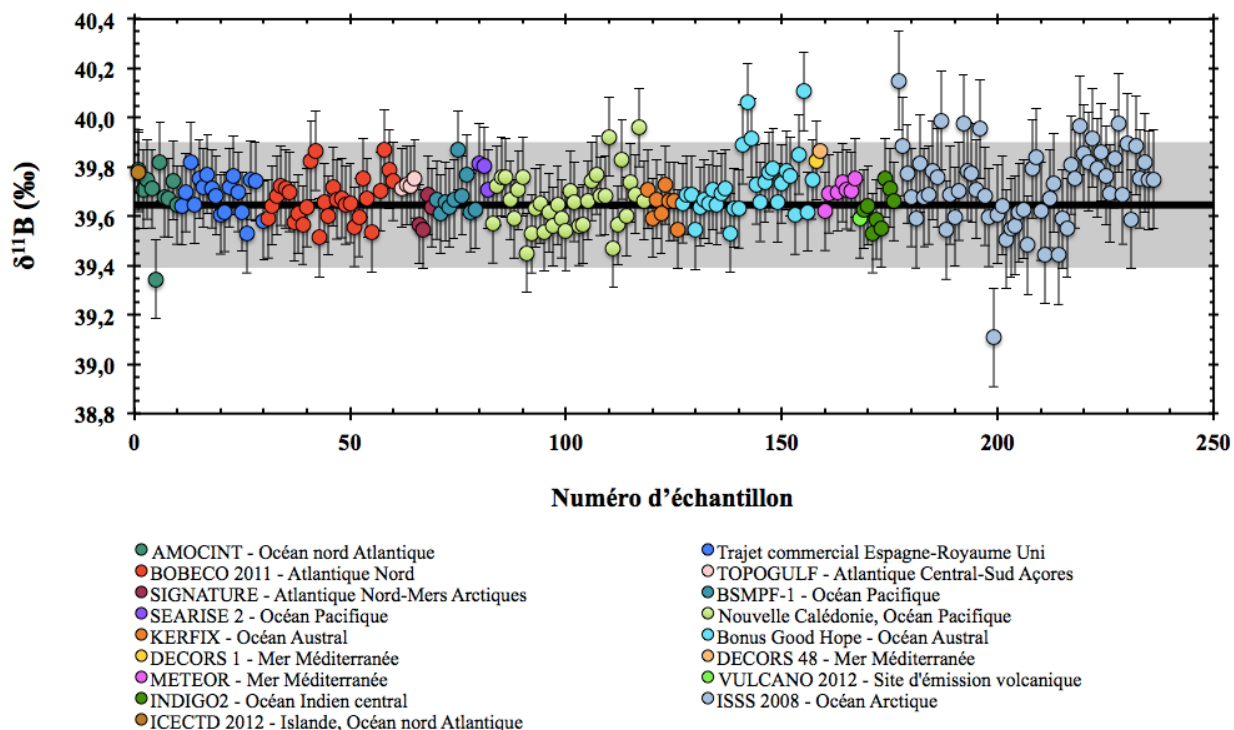


Figure 26 : Vue d'ensemble des valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ (‰) des 235 échantillons d'eau de mer analysés. La ligne noire continue correspond à la valeur de référence obtenue par la méthode de dilution isotopique ($39,65 \pm 0,01 \text{ ‰}$). La ligne en pointillés et la zone grisée correspond à la valeur $39,61 \pm 0,20 \text{ ‰}$ (Foster et al., 2010). Les barres d'erreur des échantillons correspondent à la reproductibilité externe de la méthode rapide ($0,16 \text{ ‰}$, 2σ).

Seuls certains échantillons d'eau de mer présentent une variabilité des valeurs $\delta^{11}\text{B}$ de quelques $0,1 \text{ ‰}$, notamment ceux de faible salinité provenant de la mer Arctique prélevés pendant la Campagne ISSS-2008 et ceux issus du lagon de Nouvelle Calédonie. Dans ce dernier cas, l'influence continentale au sein du lagon peut potentiellement expliquer cette variabilité (Eric Douville, communication personnelle). Pour les eaux de mer de l'océan Arctique, un effet de concentration des standards par rapport aux échantillons dans le même *batch* ne permet pas de

corriger totalement l'effet *inter-batch*. La variabilité *intra-batch* peut être liée à la faible salinité (jusqu'à 3,6) de certains échantillons. Cependant, en considérant les incertitudes analytiques, à l'exception de quelques échantillons, cette variabilité reste modérée et difficilement attribuable à des propriétés environnementales spécifiques (Figures 26 et 27).

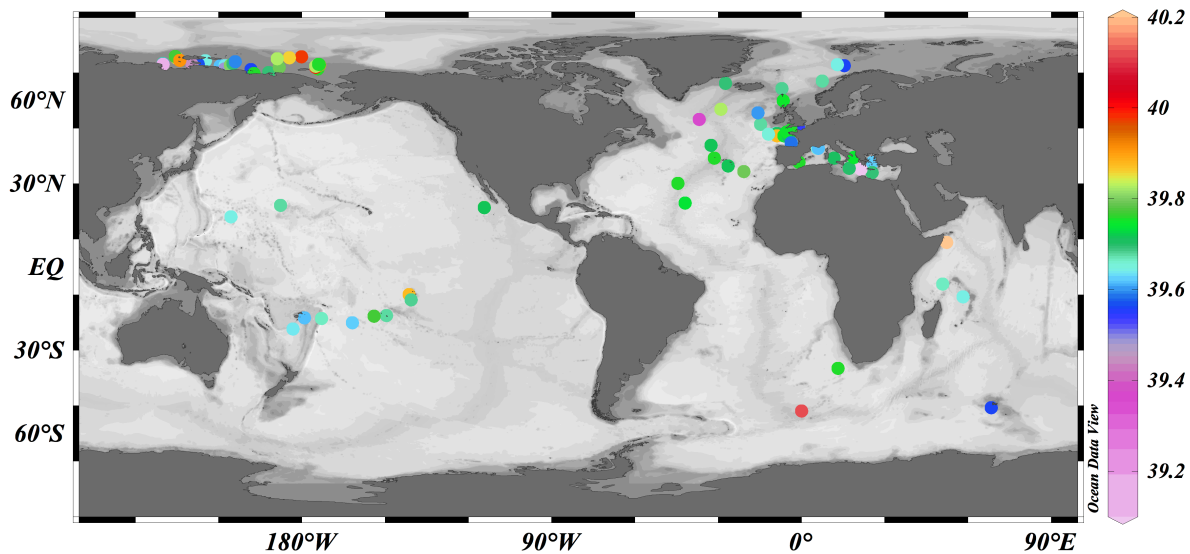


Figure 27 : Distribution géographique des échantillons d'eau de mer analysés et de la valeur de leur composition isotopique du bore. La barre de couleurs représente la composition isotopique $\delta^{11}\text{B}$ (‰) des échantillons d'eau de mer analysés. Graphe réalisé par ODV (Schlitzer, 2012).

2.2.4 L'effet de la saisonnalité sur le $\delta^{11}\text{B}$ de l'eau de mer

La production primaire correspond à la production de matière vivante à partir de nutriments minéraux, d'eau, et d'une source d'énergie (en général la lumière). Elle est essentielle à la vie sur Terre car elle est à l'origine de toute chaîne trophique. En mer, elle est majoritairement réalisée par le phytoplancton qui transforme du carbone inorganique en organique en utilisant l'énergie lumineuse de la zone photique. Les espèces phytoplanctoniques (parmi lesquelles il y a les algues et les bactéries photosynthétiques) contribuent à la fixation de 50 % de la fixation de carbone de la biosphère chaque année (Reid et Valdés, 2011).

La production bactérienne joue aussi un rôle dans la production primaire en milieu marin par la production de l'ordre de 5 à 30 % de la production totale de matière organique. Les bactéries recyclent la matière organique issue des organismes morts, dont le phytoplancton, pour produire à nouveau de la matière organique. La production bactérienne est localisée en surface

dans les mêmes zones que la production primaire. L'action des bactéries limite la sédimentation de la matière organique vers le fond des océans, où elle n'est pas totalement dégradée : les bactéries permettent donc de garder une partie de la matière organique produite par le phytoplancton disponible pour le reste de la chaîne trophique.

La présence locale ou régionale de cette pompe biologique va modifier la composition chimique de l'eau de mer ainsi que ses propriétés de la chimie des carbonates telles que le pH ou l'alcalinité totale (Fabry, 2009 ; Reid et Valdés, 2011 ; Secrétariat de la Convention sur la Diversité Biologique, 2010). La masse de phytoplancton sera dépendante de la température, de la salinité, du taux de ventilation des eaux de mer et donc de la stratification des eaux de surface (Fabry, 2009 ; Reid et Valdés, 2011 ; Secrétariat de la Convention sur la Diversité Biologique, 2010). En hiver, la couche de surface des régions tempérées se refroidit. Il y a donc une faible différence de température entre l'eau de surface et le reste de la colonne d'eau : la thermocline disparaît et les nutriments sont répartis sur l'ensemble de la tranche d'eau. Néanmoins, la couche d'eau de surface est alors froide et la luminosité est peu élevée, de sorte que la production primaire demeure faible. La faible consommation de CO₂ et la minéralisation de la matière organique produite aux saisons chaudes précédentes favorisent alors un pH plus faible. Au printemps, la couche de surface se réchauffe et la luminosité augmente. C'est le « *bloom* » de phytoplancton, marqué par une efflorescence rapide et forte du phytoplancton dans la couche d'eau de surface. La production primaire est alors élevée, se traduisant par une forte assimilation du CO₂ et donc un pH de l'eau de mer plus élevé. Ce phénomène de *bloom* se poursuit jusqu'à ce que les nutriments présents soient épuisés, généralement pendant l'été. En effet, il n'y a presque plus d'apports de nutriments venant des couches profondes à cause de la thermocline. En automne, le refroidissement des eaux de surface conduit à la remontée de la thermocline en hiver (Reid et Valdés, 2011 ; Secrétariat de la Convention sur la Diversité Biologique, 2010). La matière organique qui est produite en excès par rapport à la consommation locale s'incorpore au sein des sédiments en tant que carbone organique. Ainsi, la pompe biologique transforme le carbone (notamment du CO₂ atmosphérique) en matière organique et le transfère vers le fond de la mer (Reid et Valdés, 2011 ; Secrétariat de la Convention sur la Diversité Biologique, 2010). Des études récentes montrent une augmentation globale de la productivité primaire entre 1998 et 2003 (4,1 % dans l'océan ouvert et 10,5 % dans les régions côtières) (Reid et Valdés, 2011). L'upwelling et de l'eutrophisation sont probablement la cause de cette augmentation (Reid et Valdés, 2011).

La biomasse de phytoplancton est estimée par la concentration de la chlorophylle a (*chl a*) dans l'eau de mer. Elle est mesurée par satellite sur des grandes surfaces, et par des prélèvements locaux (Reid et Valdés, 2011). La concentration de la chlorophylle a est une indication de la productivité primaire sur les dernières heures ou jours.

Dans le but d'étudier l'impact potentiel de la productivité biologique ou du pH sur l'isotopie du bore de l'eau de mer, 3 chantiers ont été étudiés : le premier dans l'océan Atlantique Nord par les transits d'un bateau commercial entre Bilbao au nord de l'Espagne et Portsmouth au sud de l'Angleterre, le deuxième correspond à une station océanographique en mer Australe à proximité des Iles Kerguelen (Station KERFIX) et le troisième au lagon de Nouvelle Calédonie.

Des échantillons d'eau de mer de surface ont été prélevés par un navire commercial réalisant le trajet entre l'Espagne et l'Angleterre pendant les mois de mai, août, novembre et février de 2008. Cette région montre une forte productivité primaire pendant le printemps et l'été (Figure 28) qui est favorisée par des processus d'upwelling au niveau des pentes et des plateaux continentaux du Golfe de Gascogne et de la Manche. Cette région est caractérisée par la transition entre l'océan ouvert et les eaux côtières et dans la direction nord-sud et est-ouest par la diminution de l'amplitude des processus d'upwelling. Ainsi, la productivité biologique est plus importante au niveau de la Manche que dans le Golfe de Gascogne (Figure 28). Dans cette région, l'impact de l'upwelling sur le phytoplancton est important. Ainsi, d'autres paramètres qui ont changé depuis quelques décennies, comme la température et la stratification des masses d'eau, n'induisent aucune tendance significative sur la biomasse de phytoplancton dans cette région (Bode et al., 2009).

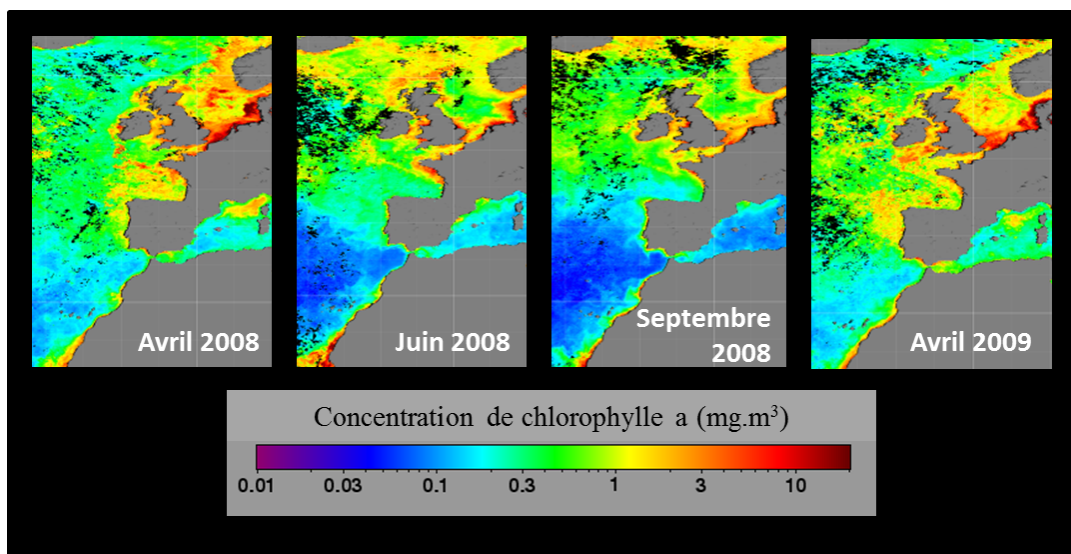


Figure 28 : Concentration de chlorophylle a (mg.m^3) dans l'océan Atlantique Nord pendant les mois de prélèvement des échantillons lors des trajets Espagne-Angleterre par un navire commercial. Les images ont été obtenues à partir des données du projet SeaWiFS (« *Sea-viewing Wide Field-of-view Sensor* », <http://oceancolor.gsfc.nasa.gov/SeaWiFS/>).

Par ailleurs, des analyses de la concentration de *chl a* par satellite montrent de grandes variations saisonnières, qui sont en accord avec le lien entre l'upwelling et l'apport de nutriments de l'océan profond avec l'hydrométéorologie (Bode et al., 2009; Reid et Valdés, 2011). Malgré la variation saisonnière marquée de la production primaire de l'océan Atlantique Nord, aucun changement des valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ de l'eau de mer n'est observé ni pour les échantillons prélevés à différentes saisons sur le parcours Bilbao-Portsmouth (Figures 29 et 30), ni pour l'ensemble des échantillons prélevés dans l'océan Atlantique Nord (Figure 30). La variabilité des données isotopiques obtenues est comprise dans l'incertitude de mesure de 0,16 ‰ (2σ).

La station KERFIX, située en mer Australe à proximité des Iles Kerguelen (50° 40' S, 68° 25' E), a été mise en place en 1990 et a été opérationnelle jusqu'en mars 1995 avec pour objectif d'étudier les échanges d'oxygène et de CO_2 entre l'océan et l'atmosphère pour mieux comprendre les processus qui gouvernent ces échanges et d'observer et d'interpréter les variations saisonnières et interannuelles des flux de carbone et d'autres éléments chimiques qui sont associés avec le site.

Les propriétés thermiques de la couche de mélange des masses d'eau environnantes à la station montrent des fortes variations chimiques saisonnières et interannuelles. Ainsi, des variations de silicium, nitrate et phosphate ont été mises en évidence (Fiala et al., 1998). Le maximum de chlorophylle *a* ne dépasse jamais 1,2 mg.m^{-3} par rapport à d'autres régions océaniques caractérisées par des concentrations de 2 à $< 5 \text{ mg.m}^{-3}$ (Figure 31). Ainsi cette région est caractérisée par des concentrations de nitrates et de silice importantes, et par une faible concentration de chlorophylle *a* (*chl a*) (régions HLNC, « *high nutrients low chlorophyll* » en anglais) (Fiala et al., 1998). Le développement du phytoplancton est alors fortement dépendant de la disponibilité de nutriments dans l'eau de mer (Fiala et al., 1998). En général, la productivité autotrophe est faible pendant toute l'année et est associée à l'apport de nutriments par les eaux profondes, sauf pendant une courte période de l'été en accord avec la stabilisation de la colonne d'eau (Fiala et al., 1998) (Figure 32). La productivité biologique dans l'océan Austral, et en particulier au niveau de la station KERFIX, est composée d'autres organismes, comme les bactéries et les dinoflagellés ; en particulier des dinoflagellés autotrophes en été et des dinoflagellés hétérotrophes en hiver (Fiala et al., 1998). Aucune variation de la composition isotopique du bore de l'eau de mer n'est observée pour l'ensemble des échantillons prélevés dans la station KERFIX (Figure 29). Par ailleurs, on n'observe pas de variation de la composition isotopique du bore dans les échantillons prélevés à la surface par rapport à ceux prélevés à 10 m de profondeur (Figure 29).

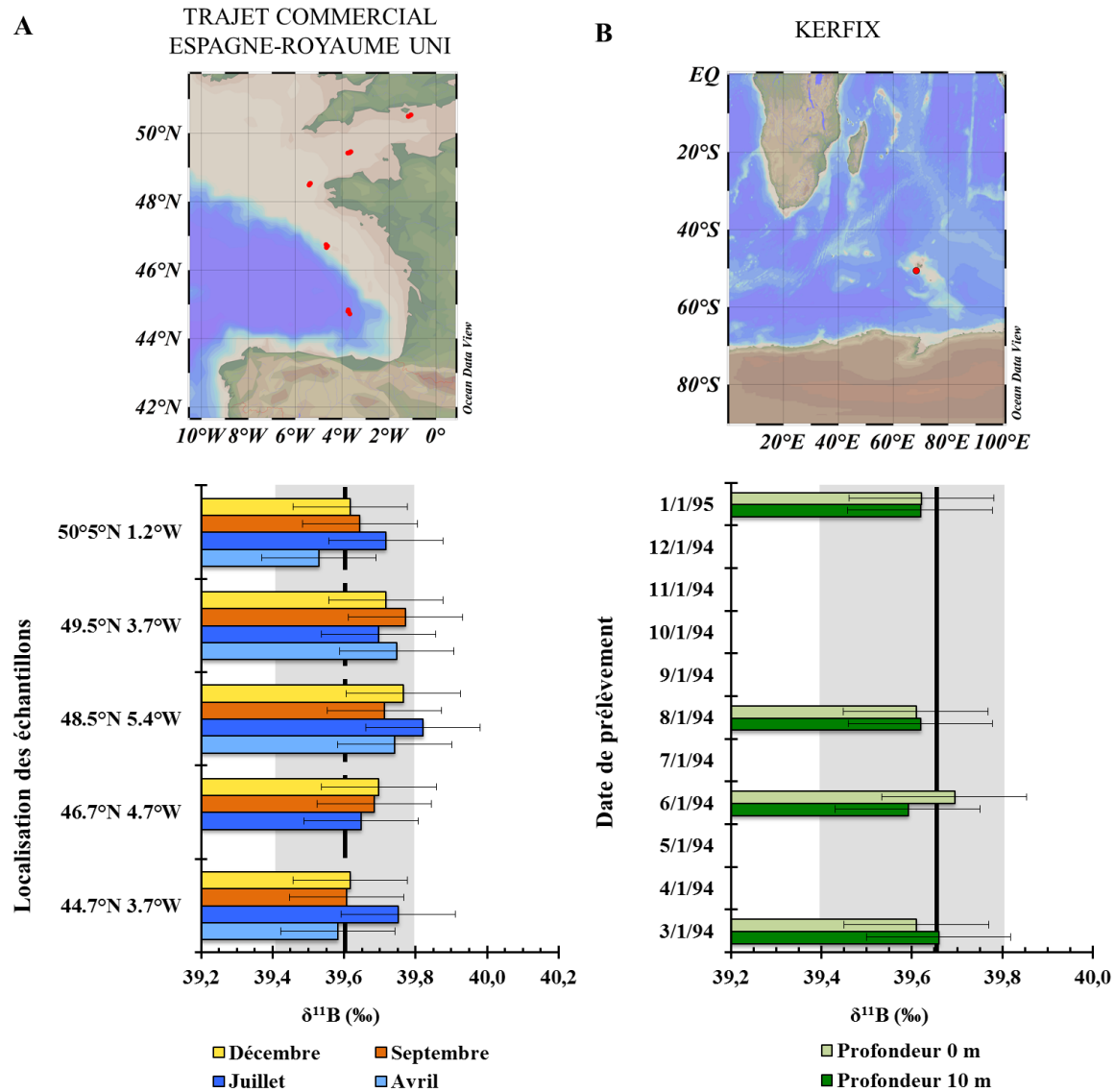


Figure 29 : Variabilité de l'isotopie du bore dans l'océan Atlantique (A) et au niveau de la Station Océanographique KERFIX (à proximité des Iles Kerguelen, dans l'océan Austral, 50°40'S, 68°25'E) (B). (A) Un navire commercial a prélevé des échantillons d'eau de mer en surface pendant 4 de ses trajets annuels entre l'Espagne et l'Angleterre. Pour chaque trajet, 5 échantillons ont été choisis, les échantillons 1 à 5 de chaque trajet ont une situation géographique similaire. (B) Les échantillons de la station KERFIX ont été prélevés à 0 et 10 m de profondeur. Aucune variabilité significative du $\delta^{11}\text{B}$ (‰) en fonction de la période de l'année ou de la profondeur de prélèvement n'est discernée pendant l'année 1994. La ligne noire continue correspond à la valeur de référence obtenue par la méthode de dilution isotopique ($39,65 \pm 0,01$ ‰). La ligne en pointillés et la zone grisée correspond à la valeur $39,61 \pm 0,20$ ‰ (Foster et al., 2010). Les barres d'erreur des échantillons correspondent à la reproductibilité externe de la méthode rapide (0,16 ‰, 2σ).

Figure 30 : Distribution géographique des échantillons d'eau de mer analysés et de leur composition isotopique du bore dans l'océan Atlantique Nord. La barre de couleurs représente la composition isotopique $\delta^{11}\text{B}$ (‰) des échantillons d'eau de mer analysés. Graphe réalisé par ODV (Schlitzer, 2012).

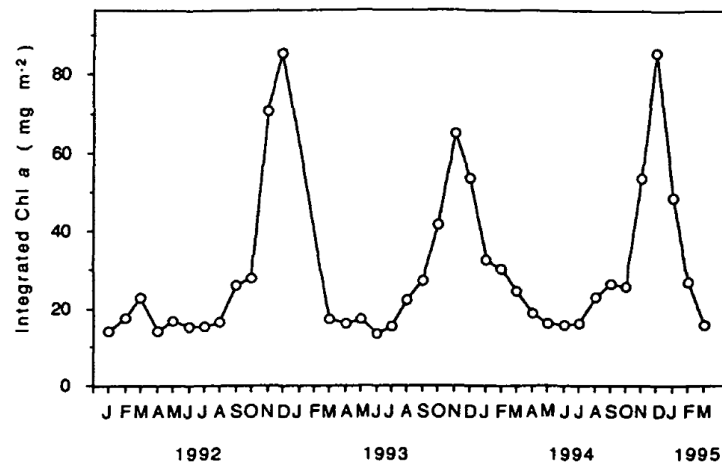
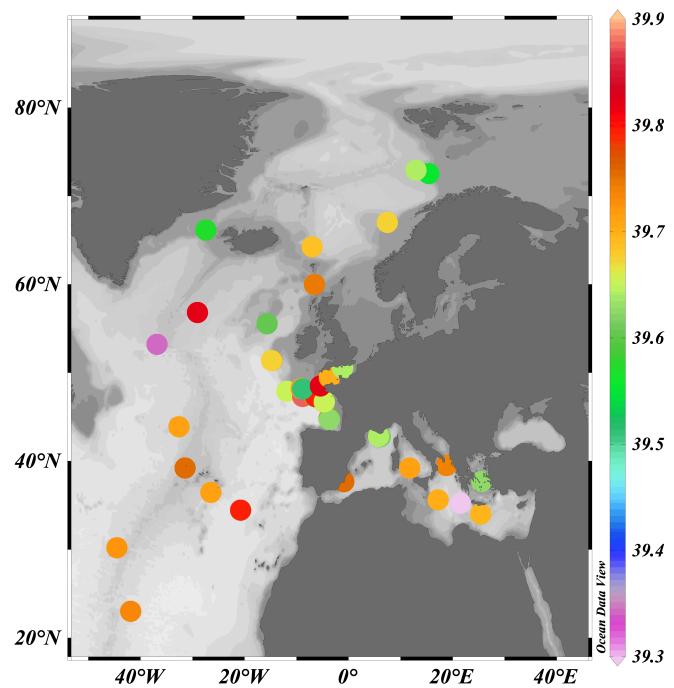
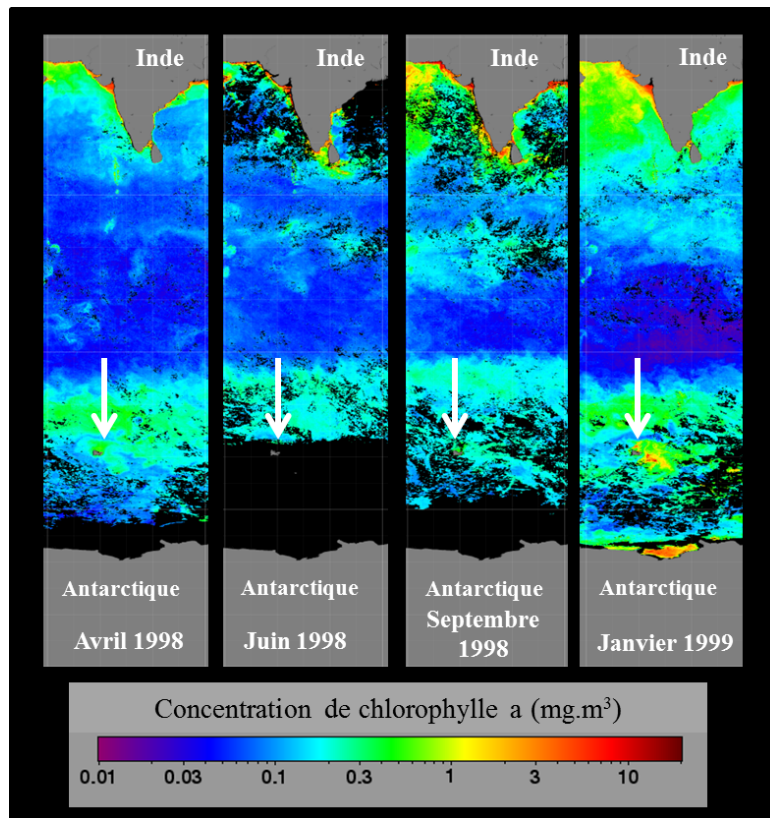


Figure 31 : Variabilité interannuelle et saisonnière de la concentration de chlorophylle a (*chl a*) moyennée sur les 100 premiers mètres d'eau de mer au niveau de la station océanographique KERFIX (Fiala et al., 1998).

La Nouvelle Calédonie possède une barrière de corail d'environ 800 km de long et moins de 100 km de large (Figure 33). Le lagon est partiellement isolé de l'océan Pacifique Sud-ouest. Orienté en direction NO/SE, parallèle aux vents, le récif subit des chutes de température importantes qui sont liées à des phénomènes d'upwelling produits par les vents (Hénin et Cresswell, 2005) (Figure 33). Le refroidissement attendu avec cet upwelling est atténué en raison

Figure 32 : Concentration de chlorophylle a (mg.m^3) à proximité des Iles Kerguelen (Station KERFIX). Les flèches blanches montrent la localisation des Iles Kerguelen. Les images ont été obtenues à partir des données du projet SeaWiFS (« *Sea-viewing Wide Field-of-view Sensor* », <http://oceancolor.gsfc.nasa.gov/SeaWiFS/>). Les années 1994 et 1995 ne sont pas disponibles sur SeaWiFS, en conséquence ce sont les données les plus proches des années de prélèvement des échantillons qui ont été utilisées pour donner un aperçu de l'activité biologique dans la région. De plus, les données de Juin à Novembre 1998 ne sont pas disponibles pour la région à proximité des Iles Kerguelen.



de l'influence de courants chauds d'origine australienne (Marchesiello et al., 2010). Ce phénomène d'upwelling sur les côtes du récif corallien peut modifier le bilan thermique de l'eau de surface à long terme et ainsi les échanges de CO_2 entre l'atmosphère et la surface de l'eau de mer (Ganachaud et al., 2010; Lefèvre et al., 2010; Marchesiello et Estrade, 2010; Marchesiello et al., 2010; Torréton et al., 2010). Ses conséquences écologiques sont importantes, comme par exemple la distribution de la biodiversité des espèces récifales, le développement d'espèces bactériennes ou les échanges d'eau au niveau des ouvertures du lagon avec l'océan Pacifique (Ganachaud et al., 2010; Torréton et al., 2010).

Des échantillons d'eau de mer ont été manuellement et mensuellement prélevés³ en 2005 et 2006 pour mesurer le pH à l'extérieur (au niveau de la Fausse Passe d'Uitoé) et à l'intérieur (à proximité de l'Ilot de Laregnère) du lagon (Figure 33). Des aliquotes de ces échantillons ont été également prélevées pour analyser leur composition isotopique du bore afin de discerner une

³ Dans le cadre du projet INSU LEFE/CYBER PHARE (2008-2010).

possible variabilité liée à la météorologie locale ou à des phénomènes d'upwelling côtier qui ont été mis en évidence à l'extérieur du lagon (Ganachaud et al., 2010; Lefèvre et al., 2010; Marchesiello et al., 2010). Malgré la forte productivité biologique qui caractérise les récifs coralliens du fait de leur biodiversité et du faible taux de renouvellement de l'eau de mer à l'intérieur du lagon, on n'observe pas d'effet sur les valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ (Figure 34). De plus, le $\delta^{11}\text{B}$ ne varie ni en fonction du pH, ni en fonction de la température de l'eau de mer, ce qui tend à indiquer que la météorologie n'influence pas la composition isotopique de l'eau de mer.

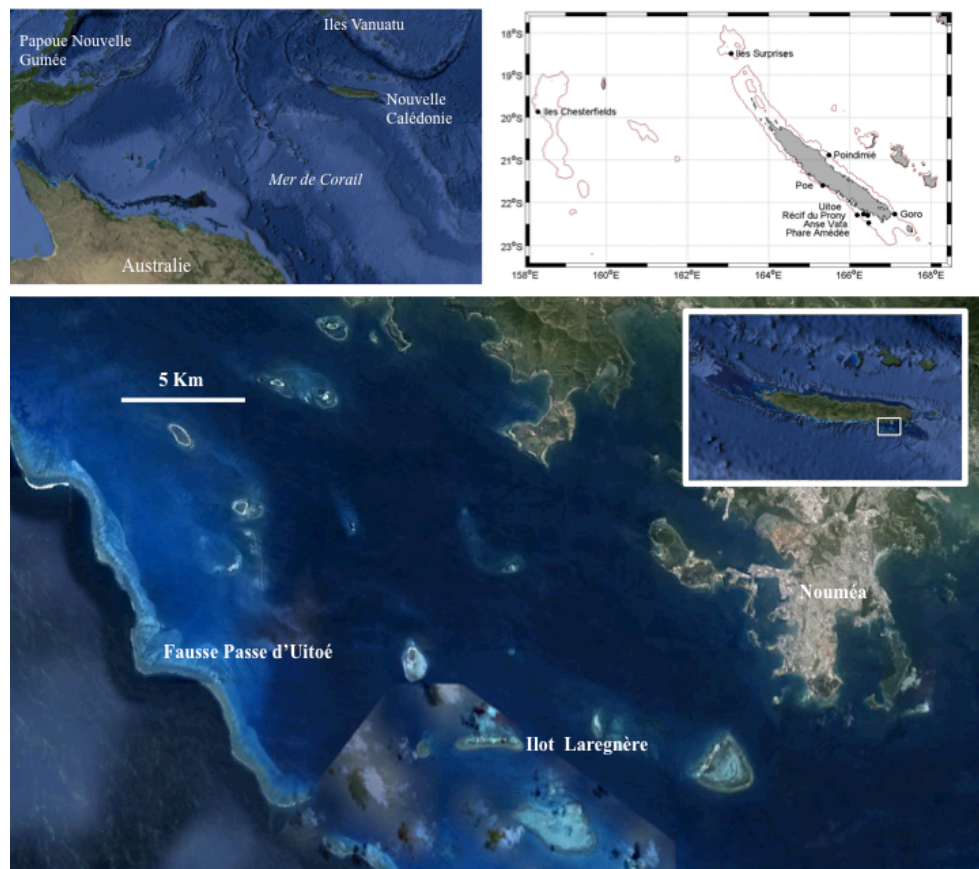
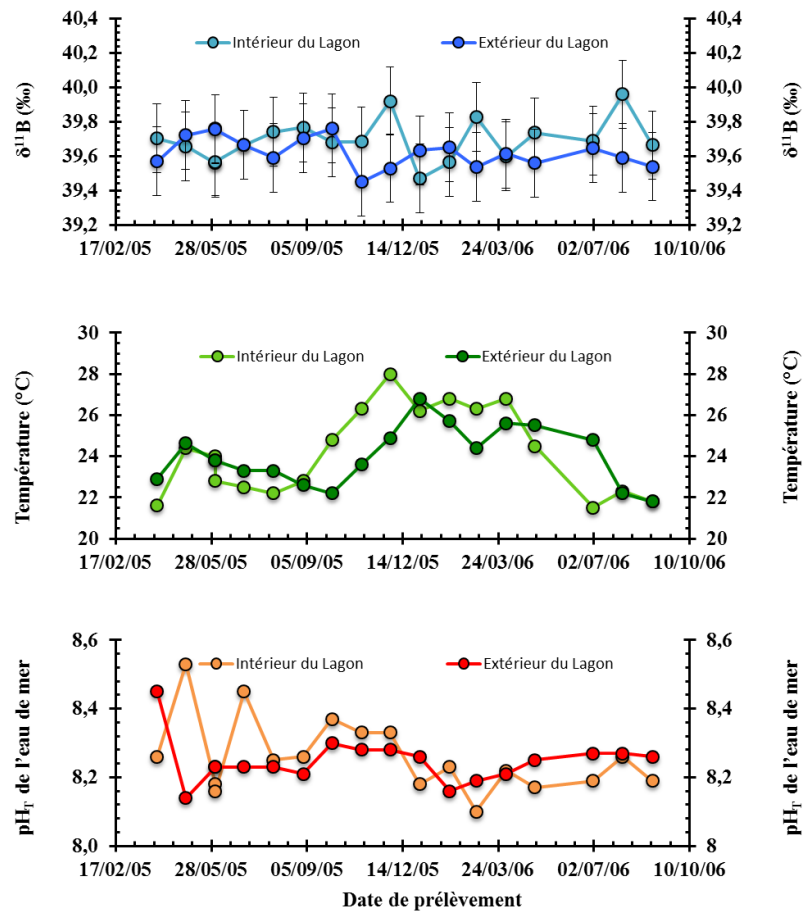


Figure 33 : Points de prélèvement des échantillons d'eau de mer en Nouvelle Calédonie à l'intérieur du lagon à proximité de l'Ilot Laregnère et à l'extérieur du lagon au niveau de la Fausse Passe d'Uitoe. Ces stations de prélèvement s'inscrivent dans le cadre du projet de suivi des conditions hydrographiques de l'Océan Pacifique par l'Institut de Recherche et Développement (IRD). En Nouvelle Calédonie, l'objectif est de comparer l'intérieur et l'extérieur du lagon et ainsi mettre en évidence la présence d'upwelling côtier, et toutes les stations IRD de la région sont répertoriées sur la carte en haut à droite. Images créées par Google Earth.

Figure 34 : Comparaison la composition isotopique du bore ($\delta^{11}\text{B}$, ‰), la température et le pH à la surface de l'eau de mer à l'intérieur et à l'extérieur du lagon de Nouvelle Calédonie. Aucune influence de la température et du pH de l'eau de mer n'est observée sur le $\delta^{11}\text{B}$. Par ailleurs, le $\delta^{11}\text{B}$ varie peu entre l'extérieur et l'intérieur du lagon.



2.2.5 L'effet de la température sur le $\delta^{11}\text{B}$ de l'eau de mer

Une première étude montre que la température semble ne pas avoir d'effet sur l'isotopie du bore (Foster et al., 2010). Dans le cadre de cette étude, de nouveaux échantillons d'eau de mer ont été ajoutés à ceux de l'étude de Foster et al. (2010). Aucun effet de la température n'est observé sur les échantillons des missions AMOCINT, BOBECO, METEOR, BMSPF-1, Bonus Good Hope et les trajets Espagne-Angleterre (Figure 35). Les valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ mesurées sont comprises dans l'incertitude analytique de 0,16 ‰ (2σ) et sont en accord avec celles récemment publiées (Foster, 2008 ; Douville et al., 2010 ; Louvat et al., 2011a ; Foster et al., 2013). Pour les autres échantillons, la température de l'eau de mer au moment du prélèvement n'est pas disponible, à l'exception des échantillons de la mission ISSS 2008, pour laquelle la température potentielle a été calculée. La température potentielle est la température atteinte par un élément de fluide ramené adiabatiquement (sans échange de chaleur avec l'eau avoisinante) à une pression de

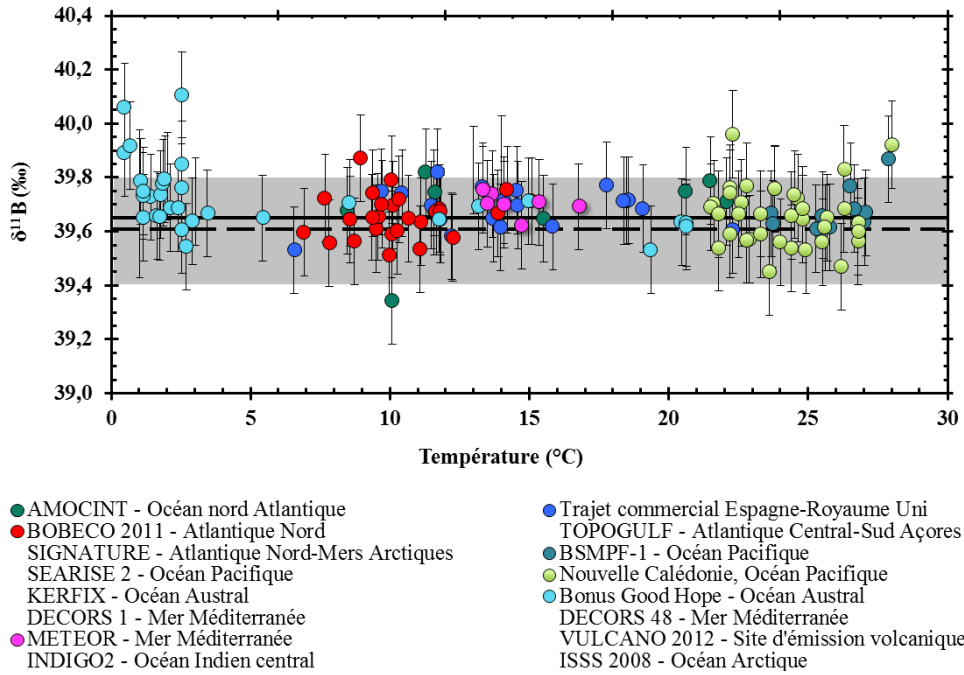


Figure 35 : Absence de variation de la composition isotopique du bore ($\delta^{11}\text{B}$, ‰) en fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$) des échantillons d'eau de mer analysés dans ce travail. Les barres d'erreur correspondent à la reproductibilité externe analytique mesurée par le standard NASS2 (e.g. 0,16 ‰, 2σ). La ligne noire continue correspond à la valeur de référence obtenue par la méthode de dilution isotopique ($39,65 \pm 0,01$ ‰). La ligne en pointillés et la zone grisée correspond à la valeur $39,61 \pm 0,20$ ‰ (Foster et al., 2010). Les barres d'erreur des échantillons correspondent à la reproductibilité externe de la méthode rapide (0,16 ‰, 2σ).

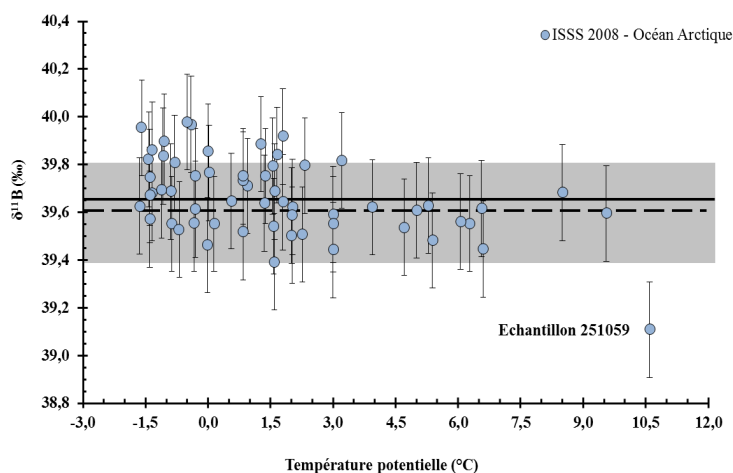
référence. En océanographie, ce fluide est l'eau de mer caractérisée par une salinité S , et la référence est la surface océanique :

$$\theta_{(S,T,P)} = \int_P^{P_{\text{surface}}} \left[\frac{\delta P}{\delta T} \right]_{\text{adiabatique}} dP \quad \text{Équation 16}$$

où $\left[\frac{\delta P}{\delta T} \right] = G$, le taux de décroissance adiabatique calculable par l'algorithme de Bryden. La température potentielle permet de tenir compte de l'effet de l'enfouissement des masses d'eau dans la colonne d'eau et avoir un aperçu précis de la température de l'eau de mer en profondeur.

Les compositions isotopiques du bore mesurées pour les eaux de mer de l'océan Arctique ont été comparées à ces températures potentielles. Aucun lien n'est constaté entre les faibles températures spécifiques à cette région et les isotopes du bore dans l'eau de mer (Figure 36).

Figure 36 : Variation de la composition isotopique du bore ($\delta^{11}\text{B}$, ‰) en fonction de la température potentielle ($^{\circ}\text{C}$) des échantillons d'eau de mer de la mission ISSS 2008 prélevés dans l'Océan Arctique et analysés dans ce travail. La ligne noire continue correspond à la valeur de référence obtenue par la méthode de dilution isotopique ($39,65 \pm 0,01$ ‰). La ligne en pointillés et la zone grisée correspondent à la valeur $39,61 \pm 0,20$ ‰ (Foster et al., 2010). Les barres d'erreur des échantillons correspondent à la reproductibilité externe de la méthode rapide ($0,16$ ‰, 2σ).



Alors que la température ne semble pas affecter la composition isotopique du bore dans l'eau de mer, des études ont montré que la température peut affecter la composition isotopique en bore des carbonates marins (Zeebe, 2005) en agissant sur le coefficient de fractionnement isotopique du bore (Zeebe et al., 2001 ; Zeebe, 2005 ; Klochko et al., 2006). Ces études montrent ainsi que la température n'agit que sur des échelles de temps très courtes (inférieures à 0,5 secondes) (Zeebe et al., 2001). En effet, la température influence la cinétique d'échange pour atteindre l'équilibre isotopique entre les deux isotopes stables du bore (Zeebe et al., 2001), mais n'a pas d'effet majeur sur le coefficient de fractionnement isotopique dans l'eau de mer (Klochko et al., 2006). Ainsi, sur des périodes de temps importantes comme dans celle de l'homogénéisation de l'océan (actuellement d'environ 1500 ans), la température n'aurait pas d'effet sur la composition isotopique de l'eau de mer (Zeebe et al., 2001).

Parmi les eaux de mer de l'océan Arctique analysées, un échantillon (ISSS 2008 251059) est caractérisé par une diminution de sa composition isotopique du bore en fonction de sa température potentielle. Sa température potentielle est très similaire à la température car cet échantillon a été prélevé en surface (4,2 m). Cet échantillon présente la salinité la plus faible (3,5) de l'ensemble des 235 échantillons et la température potentielle la plus élevée (10,5 $^{\circ}\text{C}$) des échantillons de l'océan Arctique. Comme aucun effet semblable n'est observé pour les échantillons prélevés à des températures d'eau de mer similaires d'autres régions océaniques (Figures 35 et 36), cette faible valeur $\delta^{11}\text{B}$ pour cet échantillon 251059 peut être expliquée par différentes hypothèses :

- un effet lié à la chimie d'extraction des isotopes du bore en lien avec la faible teneur en bore (déduite par la relation linéaire de la concentration de bore et la salinité de

l'eau de mer) (Lee et al., 2010). Cependant, l'absence d'une diminution du $\delta^{11}\text{B}$ pour d'autres échantillons avec des salinités de 5,3 à 8,1 tend à ne pas confirmer cette hypothèse ;

- la contribution d'une source en bore d'origine continentale avec l'apport d'eau douce provenant du fleuve Léna (7^{ème} plus grand fleuve de la planète par la taille de son bassin versant). Il est difficile de conclure à partir d'une seule valeur, mais sa localisation géographique et la composition isotopique du bore de 8,6 ‰ pour la Léna (Lemarchand, 2001) et des rapports élémentaires de B/Ca, Li/Mg, Mg/Ca, Sr/Ca et U/Ca pour les échantillons de salinité les plus faibles tendent à appuyer cette hypothèse ;
- une dernière hypothèse serait la fonte des glaces qui pourrait modifier la composition isotopique du bore des eaux de mer de surface de faible salinité par le processus de fonte ou par l'apport d'aérosols piégés dans la glace et libérés pendant la fonte estivale. La Léna est prise dans les glaces d'octobre à juin et son dégel entraîne la libération de grands débits d'eau douce dans son delta puis l'eau de mer à proximité.

2.2.6 L'effet de la salinité sur le $\delta^{11}\text{B}$ de l'eau de mer

De la même façon que pour la température, aucun effet de la salinité n'est discerné pour la composition isotopique de l'ensemble des eaux de mer analysées et pour lesquels la salinité au moment du prélèvement est disponible) (Figure 37). Ceci est en accord avec l'étude de Foster et al. (2010).

La Figure 37 présente la composition isotopique du bore des eaux de mer étudiées dans ce travail en fonction de la salinité. A l'exception de l'échantillon ISSS 2008 251059, aucun effet de la salinité sur les valeurs $\delta^{11}\text{B}$ n'est observé. Les échantillons 251038 et 251049 présentant également une faible salinité (5,3 et 8,1, respectivement) ne se différencient pas par des valeurs $\delta^{11}\text{B}$ différentes des autres eaux de mer arctiques ou d'autres régions océaniques. Ces échantillons d'eau de mer de faible salinité ont été prélevés dans les plateaux continentaux de la Sibérie de l'est et de l'Arctique, et sont considérés comme le plus grand plateau continental au monde.

Cette région est caractérisée par l'apport terrigène des rivières Léna, Indigirka et Kolyma (les trois rivières les plus importantes de la Russie) et des poches de méthane dans le permafrost du sous-sol marin (Dudarev, 2008). Ainsi, ces échantillons sont probablement influencés par un grand apport d'eau douce. Quoi qu'il en soit, la diminution de la composition isotopique du bore n'est ici appréciable qu'à partir d'une très faible salinité et donc de très faibles concentrations en

bore. L'étude d'autres échantillons permettra de confirmer l'impact de l'eau douce sur la composition isotopique du bore dans l'eau de mer.

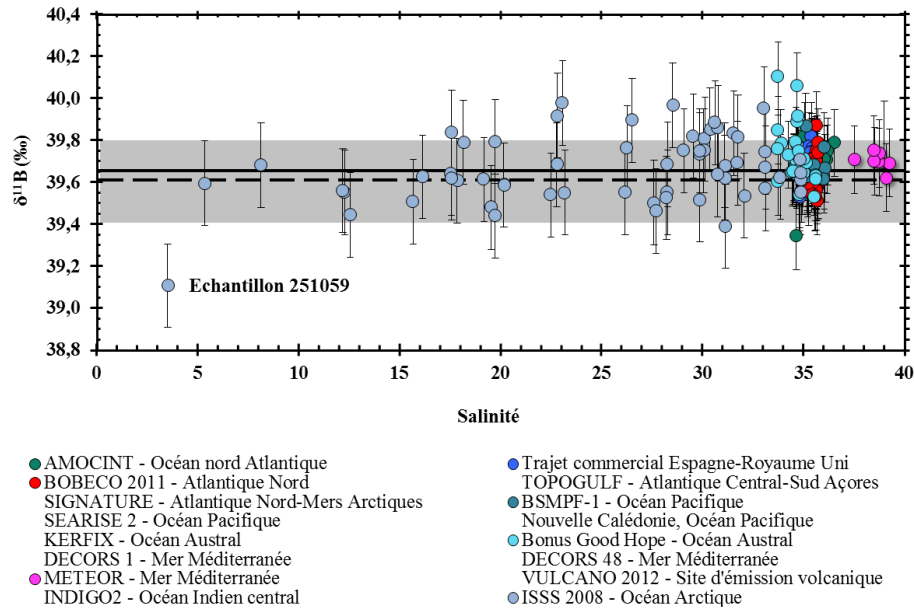
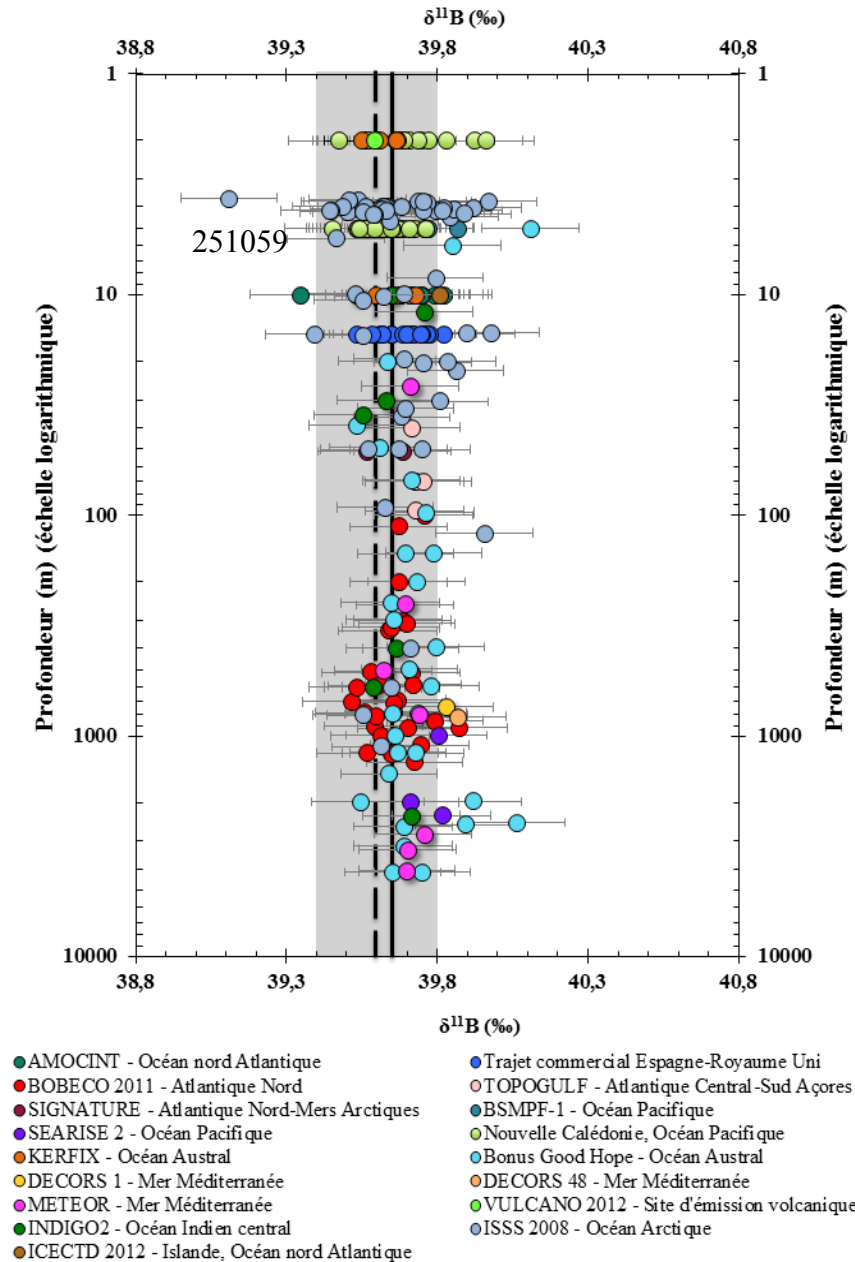


Figure 37 : Variation de la composition isotopique du bore ($\delta^{11}\text{B}$, ‰) en fonction de la salinité des échantillons d'eau de mer analysés dans le cadre de cette étude. La ligne noire continue correspond à la valeur de référence obtenue par la méthode de dilution isotopique ($39,65 \pm 0,01\text{‰}$). La ligne en pointillés et la zone grisée correspondent à la valeur $39,61 \pm 0,20\text{‰}$ (Foster et al., 2010). Les barres d'erreur des échantillons correspondent à la reproductibilité externe de la méthode rapide ($0,16\text{‰}$, 2σ).

2.2.7 L'effet de la profondeur sur le $\delta^{11}\text{B}$ de l'eau de mer

De façon identique à la salinité et à la température, l'effet de la profondeur a été étudié sur la concentration élémentaire en bore dans l'eau de mer, mais peu sur sa composition isotopique (Foster et al., 2010). Un profil publié dans l'étude de Foster et al. (2010) montre que les valeurs varient d'environ $0,5\text{‰}$, principalement pour les eaux de surface ou de sub-surface et qu'il n'y a pas d'effet important de la profondeur sur la composition isotopique du bore des échantillons prélevés jusqu'à 1300 m. La composition isotopique du bore des échantillons prélevés en surface est comprise dans l'intervalle $39,4\text{‰}$ et $39,9\text{‰}$ (Figures 38 et 39). Cette variabilité correspond à l'incertitude analytique typique de $0,25\text{‰}$ publiée récemment pour des mesures de $\delta^{11}\text{B}$ sur le Neptune (Foster, 2008 ; Douville et al., 2010 ; Louvat et al., 2011a ; Foster et al., 2013). Ainsi, en considérant la totalité des échantillons analysés, il n'y pas d'effet de la profondeur sur la

composition isotopique du bore (Figures 38 et 39). A nouveau, seul l'échantillon 251059 montre une faible valeur de sa composition isotopique du bore (Figure 38).



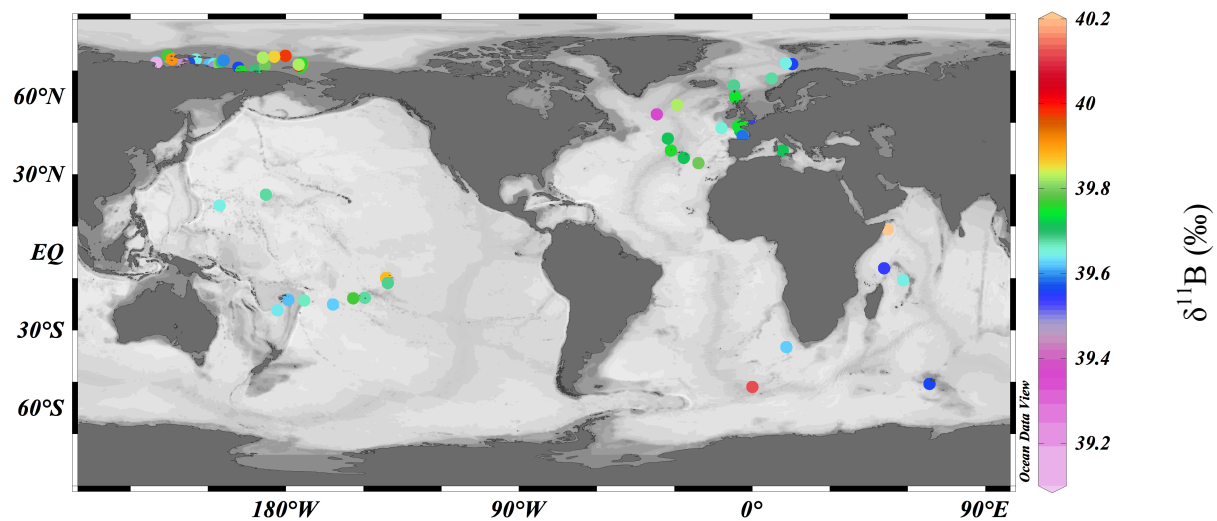
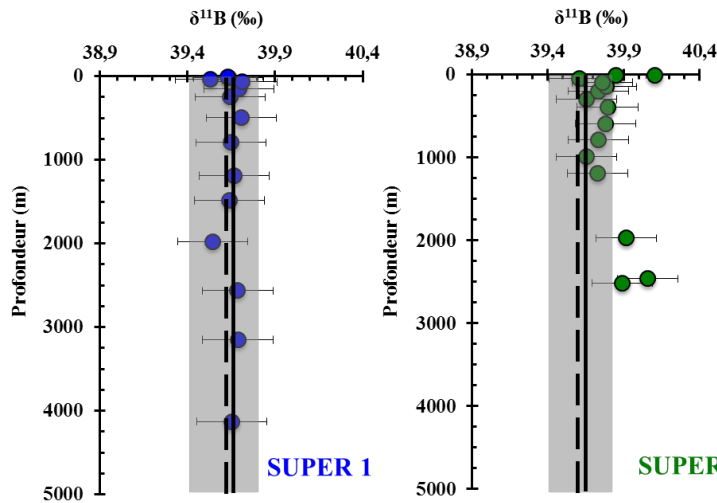
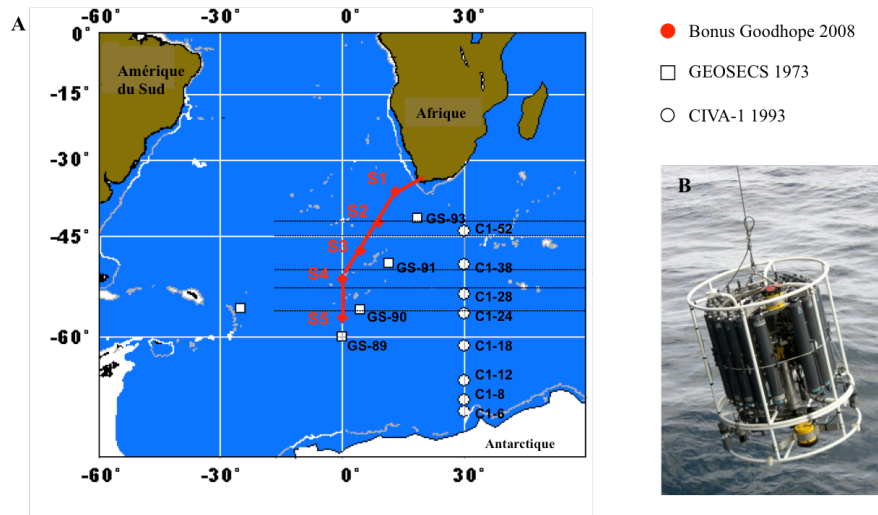


Figure 39 : Localisation géographique et composition des isotopes du bore des échantillons d'eau de mer prélevés en surface (0-50 m de profondeur). La barre de couleurs représente la composition isotopique $\delta^{11}\text{B}$ (‰) des échantillons d'eau de mer analysés. Graphe réalisé par ODV (Schlitzer, 2012).

Cette absence d'effet entre la profondeur et les isotopes du bore est aussi visualisée sur des profils distribués dans l'océan Arctique (ISSS-2008), dans l'océan Austral (Bonus Good Hope) (Figures 40-42), dans l'océan Atlantique Nord (BOBECO) (Figure 43-44) et des échantillons prélevés sur différents sites entre 500 et 3000 m de profondeur en mer Méditerranée (METEOR) (Figure 44).

Dans la région de Bonus Good Hope (Afrique du Sud), 5 sections ont été mises en place en 2008 à bord du navire océanographique *Marion Dufresne* (Figure 40). Pour chaque section, des CTD contenant chacune 12 flacons Niskin de 1L, ont été employées dans le but d'obtenir des profils en profondeur (Figure 40). Les CTD sont des systèmes de prélèvement d'eau qui possèdent des capteurs de température, pression et conductivité de l'eau de mer. Un total de 100 échantillons a été prélevé ; cependant dans cette étude nous n'avons sélectionné que les stations 18 (Section Super 1, S1) et 62 (Section Super 4, S4), les plus représentatives de l'échantillonnage.

Aucun effet de la profondeur jusqu'à 4000 m n'est observé dans les profils obtenus par les stations 18 et 62 (Figure 41). La composition isotopique de l'eau de mer est indépendante de la concentration d'oxygène dans l'eau de mer. La zone minimale d'oxygène est déterminée dans ces profils à des profondeurs de 1189 m ($165,2 \mu\text{mol.kg}^{-1}$) et 393 m ($175,0 \mu\text{mol.kg}^{-1}$) pour les



stations 18 et 62, respectivement. La différence de profondeur de la zone minimale d'oxygène pour ces profils est probablement le résultat de la présence de deux masses d'eau différentes, comme cela a été observé pour la salinité et les concentrations en DIC (N. Tisnérat-Laborde, communication personnelle). En effet, cette région est caractérisée par l'arrivée d'eaux provenant de l'océan Atlantique subtropical en surface et de la branche est du courant Nord Atlantique Profond (E-NADW, « *Eastern North Atlantic Deep Water* ») pour la station 18 (S1) et par des eaux froides provenant de l'Antarctique (LCDW, « *Lower Circumpolar Deep Water* ») pour la station 62 (Key et al., 2004) (Figure 42).

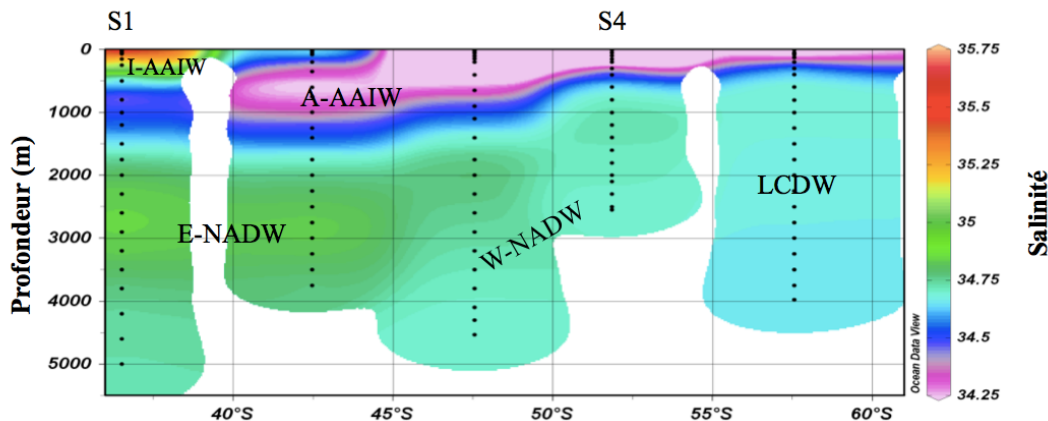


Figure 42 : Profil de salinité des masses d'eau où les profils des stations 18 (S1) et 62 (S4) ont été effectués pendant la mission Bonus Good Hope (2008). La barre colorée correspond à la salinité de l'eau de mer. Ce profil indique que le profil Super 1 (coordonnées 36,56°S, 13,12°E) est caractérisé par des masses d'eau provenant de l'océan Atlantique, à la différence du profil Super 4 (coordonnées 51,85°S, 0,07°E) qui est influencé par des eaux de mer provenant de l'Océan Antarctique. E-NADW : Eau Profonde Nord Atlantique Est (« *Eastern North Atlantic Deep Water* ») ; W-NADW : Eau Profonde Nord Atlantique Ouest (« *Western North Atlantic Deep Water* ») ; LCDW : Eaux Circumpolaires Profondes Inférieures (« *Lower Circumpolar Deep Water* ») ; A-AAIW : Eaux Antarctiques Intermédiaires de l'Atlantique Sud (« *South Atlantic Antarctic Intermediate Water* ») ; A-AAIW : Eaux Antarctiques Intermédiaires de l'Océan Indien (« *Indian Antarctic Intermediate Water* ») (N. Tisnérat-Laborde, communication personnelle). Graphe réalisé par ODV (Schlitzer, 2012).



Figure 43 : Image des bouteilles PEP portées par le ROV VICTOR 6000 GENAVIR/IFREMER pour l'échantillonnage d'eau de mer dans la mission BOBECO. En plus des bouteilles argentées PEP, le site de pilotage de purge d'eau de mer comprend également deux sacs en plastique de 5 l chacun, utilisés dans des expériences de biodiversité microbienne.

Au niveau de l'océan Atlantique Nord, des prélèvements d'eau de mer à différentes profondeurs ont été effectués au cours de la mission BOBECO (2011) (Figures 43 et 44). Ceux-ci ont été effectués par un système de prélèvement d'eau mis en place à la base du ROV (Robot Opéré à Distance, « *Remotely Operated Vehicle* ») Victor 6000 GENAVIR/IFREMER.

Ce système est composé de 15 bouteilles dont la purge est déclenchée à distance par l'opérateur (Figure 43). L'eau de mer prélevée est ainsi celle présente à proximité de la bouteille à la base du ROV. Les plongées du ROV se sont déroulées dans le canyon de Logachev en mer d'Irlande puis dans les canyons de la Petite Sole, de Lampaul, de Sorlingue, de Crozon et de Douarnenez. Au total, 27 échantillons d'eau de mer ont été analysés pour connaître leur composition isotopique en bore notamment à proximité du milieu de vie des coraux profonds.

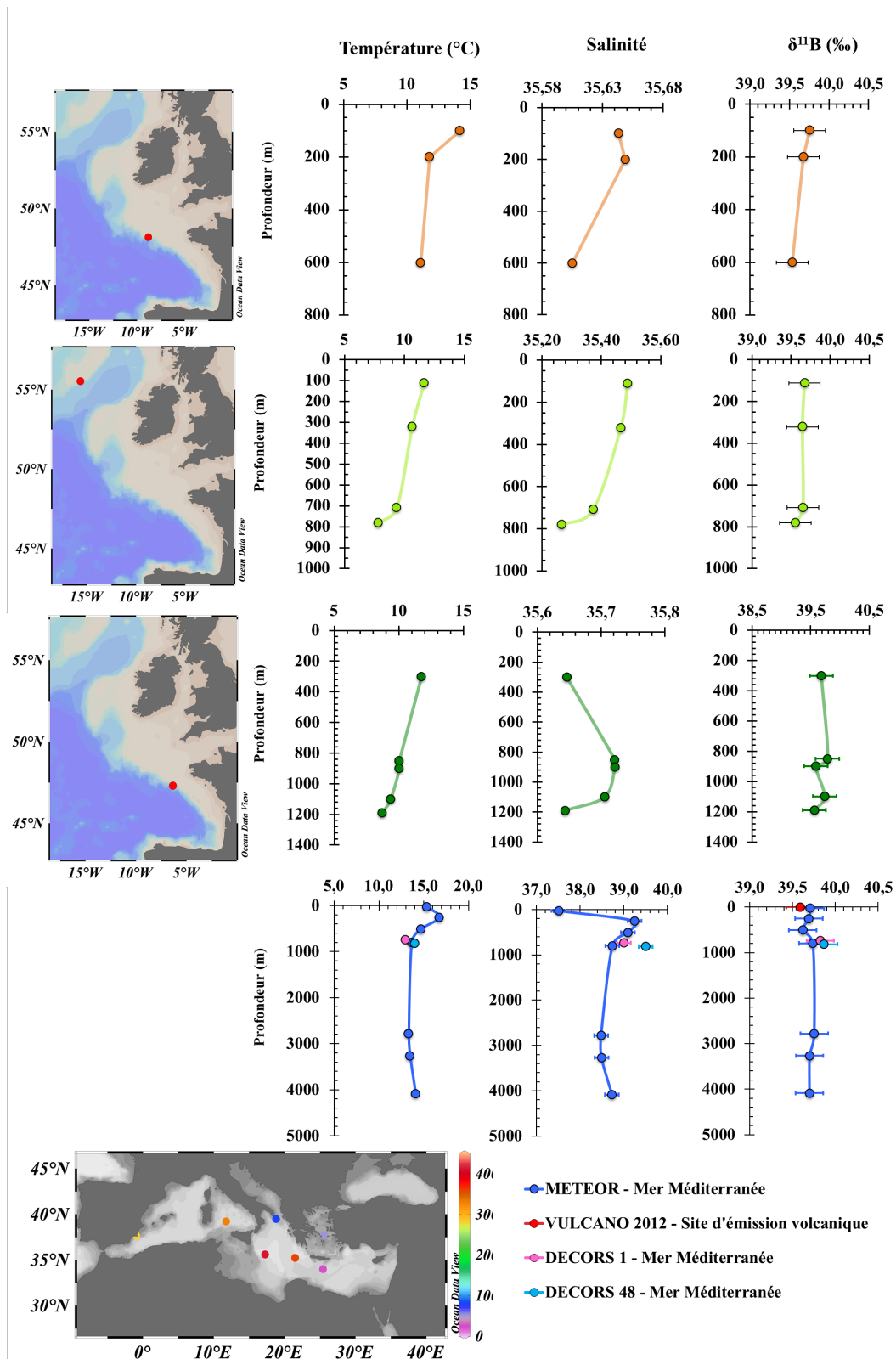
En Méditerranée, les échantillons ont été prélevés pendant les missions DECORS et METEOR en 2011 à l'aide de Rosettes ou CTD, des systèmes de prélèvement d'eau qui sont aussi équipés de capteurs de température, pression et conductivité de l'eau de mer. Tous les échantillons de la mer Méditerranée présentés dans cette étude ont été prélevés à des localisations géographiques différentes, mais à des profondeurs comprises entre 500 et 3500 m.

Les différents profils ne montrent pas de différence dans la composition isotopique du bore de l'eau de mer jusqu'aux profondeurs étudiées (600, 800 et 1200 m de profondeur pour les plongées de Petite Sole, Logachev et Lampaul, respectivement dans l'océan Atlantique Nord, et 3500 m dans la mer Méditerranée) (Figure 44), ce qui montre l'homogénéité de ces deux bassins océaniques en termes de composition isotopique du bore. En effet, la variabilité de ces échantillons est comprise dans l'incertitude analytique proposée ici de 0,16 ‰ (2σ). Cependant, un des échantillons prélevé en mer Méditerranée dans le bassin méditerranéen occidental (35,23N, 21,48E) est caractérisé par une forte salinité (environ 142, estimée par dilution sur le ICP-QMS) et montre des valeurs isotopiques du bore très faibles, de l'ordre de 28 ‰. Cet échantillon serait issu d'une eau de mer très salée suite à la crise de salinité messénienne (événement géologique correspondant à l'assèchement du détroit de Messine en Méditerranée durant la fin du Miocène) il y a environ 6 millions d'années. A ce moment là, l'eau de mer avait une composition isotopique du bore comprise entre 32 et 36 ‰ (Paris et al., 2010a).

(Page Suivante)

Figure 44 : Variabilité de la composition isotopique du bore de l'eau de mer en fonction de la profondeur calculées à partir de la valeur de référence obtenue par la méthode de dilution isotopique ($39,65 \pm 0,01$ ‰). Les profils ont été obtenus pendant les missions BOBECO et METEOR en 2011. Dans l'océan Atlantique Nord, les profils de la composition isotopique du bore, de la température et de la salinité de l'eau de mer prélevée au niveau des canyons de Petite Sole (Golfe de Gascogne) (orange), de Logachev (mer d'Irlande) (vert clair) et de Lampaul (Golfe de Gascogne) (vert foncé) sont illustrés. Dans la mer Méditerranée, la composition isotopique du bore, la température et la salinité des échantillons d'eau de mer prélevés à différentes localisations mais à des profondeurs comprises entre 500 et 3500 m sont représentées (bleu). Figure réalisée par ODV (Schlitzer, 2012).

2. La mesure des isotopes du bore



Ces sels précipités pendant la crise de salinité messénienne seraient mis en contact avec l'eau de mer actuelle à travers l'activité tectonique importante de la mer Méditerranée et sont susceptibles de modifier les propriétés des masses d'eau profondes actuelles (Rohling et al., 2009). Il se crée alors une halocline, ou un changement du gradient de salinité très fort, qui définit un fort gradient de densité. En raison de ces forts gradients, ces eaux de mer ne sont pas ventilées (ces eaux sont anoxiques). Le mélange de ces eaux avec l'eau de mer actuelle est lent et leur composition est alors très différente des eaux qui les entourent (Rohling et al., 2009). Cela peut donc expliquer la faible valeur d' ^{11}B obtenue pour cet échantillon méditerranéen particulier mais non caractéristique d'une eau de mer de l'océan ouvert.

2.2.8 Homogénéité des rapports élémentaires B/Ca, Li/Mg, Sr/Ca et U/Ca dans l'océan global

Ces dernières années, parallèlement au développement du traceur des isotopes du bore, d'autres traceurs géochimiques dans les carbonates biogéniques ont été développés pour reconstituer les propriétés du pH ou de température de l'eau de mer. Parmi ces traceurs, le rapport élémentaire B/Ca dans les foraminifères (Yu et Elderfield, 2007; Coadic et al., 2013) ou dans les coraux (Douville et al., 2010) peut permettre de remonter au pH de l'eau de mer. Plus récemment le rapport U/Ca dans les coraux a également été proposé pour le pH (Raddatz et al., 2013a). Le rapport Sr/Ca dans les coraux tropicaux est régulièrement utilisé (Corrège, 2006) pour reconstituer la température. Plus récemment le rapport Li/Mg dans les coraux Scléractiniaires en aragonite a été proposé comme un traceur de la température (Case et al., 2010 ; Hathorne et al., 2013b ; Raddatz et al., 2013b ; Montagna et al., 2014). Il ne faut pas oublier que pour calculer un pH à partir des isotopes du bore dans les coraux, il est indispensable de reconstruire parallèlement la température car la constante de l'équilibre chimique de la spéciation du bore est influencée par la température (Dickson, 1990; Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001).

Le pH de l'eau de mer est régulé par son système tampon qui inclut des acides faibles comme les carbonates, bicarbonates, borates, silicates, phosphate, arséniate entre autres (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001). Le système des carbonates est responsable à lui seul de 90 % du pouvoir tampon de l'eau de mer. Le 10 % restant, dont le plus important est le bore et ses formes chimiques, a été jusqu'à présent peu étudié (Lee et al., 2010). Le pouvoir tampon du bore est particulièrement important dans les eaux de surface, là où le pH de l'eau de mer est le plus élevé (Holmén, 2000). La concentration du bore dans l'eau de mer ($4\text{-}5 \text{ mg.kg}^{-1}$) est fortement corrélée avec la chlorinité (masse en grammes des halogénures comme les chlorures, bromures, iodures et fluorures) et donc la salinité (Lee et al., 2010). Cependant, l'influence d'autres processus sur la concentration en bore tels que l'activité biologique de l'océan, les décharges des rivières et les

dépôts depuis l'atmosphère sont aussi connus (Lee et al., 2010), mais il n'est pas encore clair à quel degré ces processus agissent sur la concentration de bore pour une salinité inchangée.

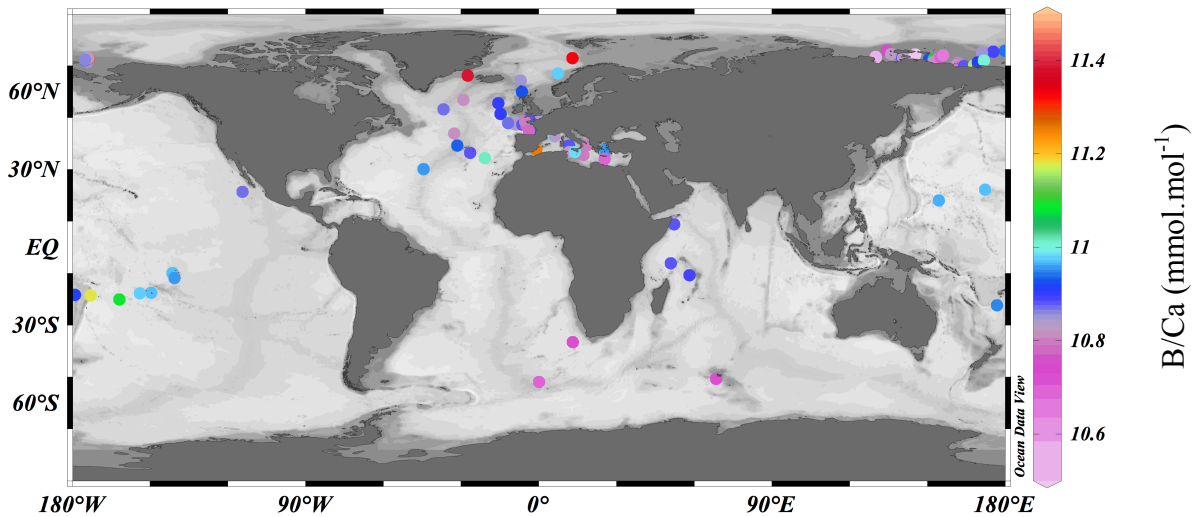


Figure 45 : Variabilité de la concentration élémentaire du bore B/Ca (mmol.mol^{-1}) dans l'océan global, toutes profondeurs confondues. La barre de couleurs représente la valeur du rapport B/Ca (mmol.mol^{-1}) des échantillons d'eau de mer analysés. La variabilité observée est comprise dans l'incertitude de la mesure, de 3 % (2σ). Graphe réalisé par le logiciel ODV (Schlitzer, 2012).

Tous les échantillons d'eau de mer analysés montrent une grande homogénéité du rapport B/Ca, quelque soit le bassin océanique (Figures 45 et 46). Les échantillons qui ont été prélevés dans des régions où l'activité biologique est susceptible de varier (Station KERFIX, transit commercial entre le nord de l'Espagne et l'Angleterre ou encore dans le lagon de Nouvelle Calédonie) ne montre pas de variations des rapports B/Ca (Figures 45 et 46), Li/Mg (Figures 47 et 48) ou Mg/Ca, Sr/Ca et U/Ca (Figure 49). Par ailleurs, l'influence de la profondeur semble ne pas affecter la concentration élémentaire du B/Ca, Li/Mg, Mg/Ca, Sr/Ca et U/Ca (Figure 50).

Seuls quelques échantillons provenant de milieux particuliers, comme les échantillons de faible salinité provenant de l'océan Arctique (mission ISSS-2008) et celui prélevé sur le site d'émission de gaz volcanique à proximité des Iles Vulcain sont caractérisés par des rapports élémentaires différents à la moyenne de l'ensemble des 235 échantillons. L'un des échantillons de la mission BOBECO dans l'océan Atlantique Nord présente également des rapports B/Ca et Mg/Ca élevés (Figures 46 et 48), mais aucune explication simple ne peut étayer ce dernier résultat.

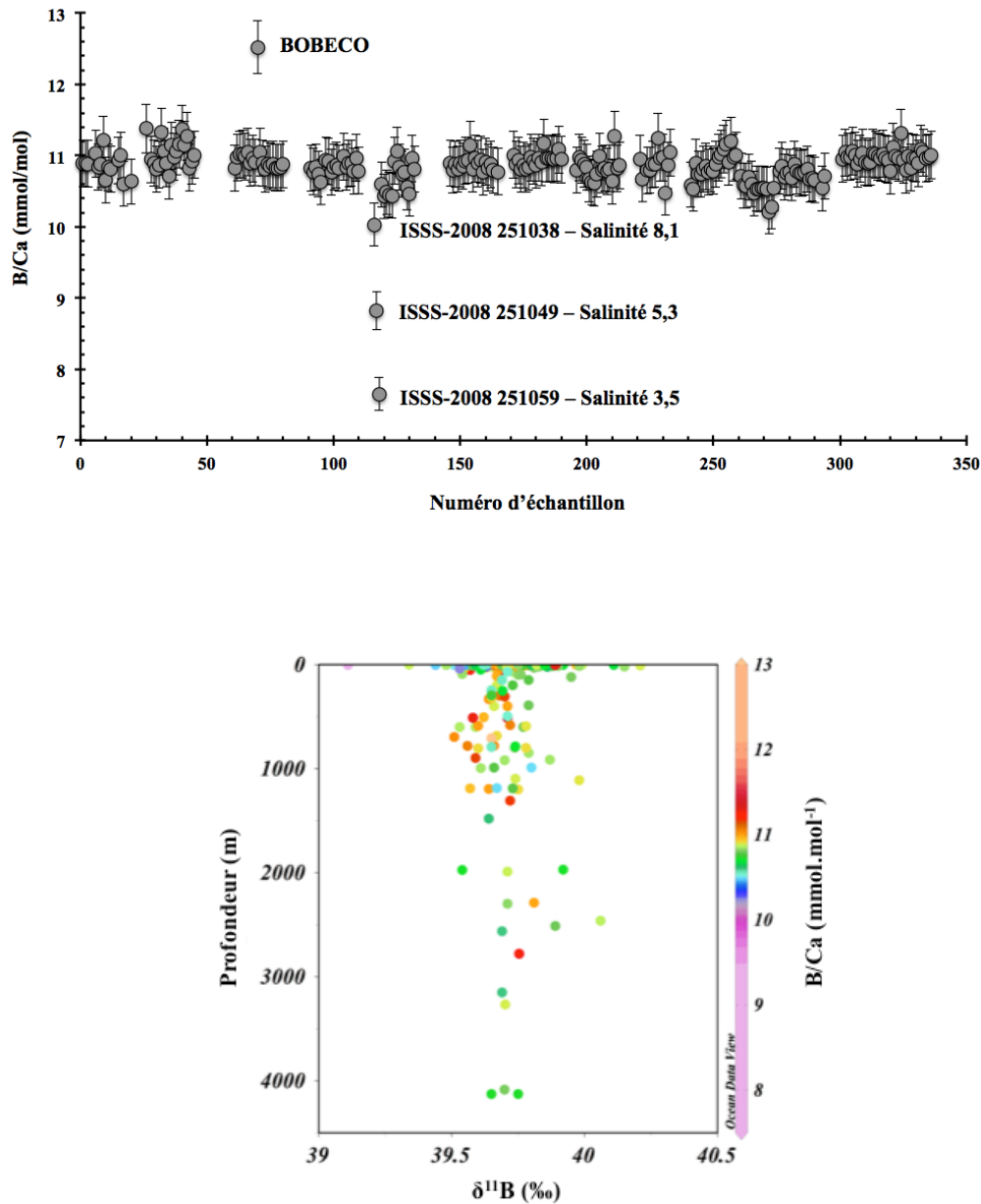


Figure 46 : En haut : résultats des mesures du rapport élémentaire B/Ca (mmol.mol⁻¹) pour tous les échantillons analysés dans cette étude. La barre d'erreur correspond à la reproductibilité externe obtenue et égale à 4 % (2σ). Les échantillons dont le rapport B/Ca s'écarte de la valeur moyenne sont identifiés. A gauche : valeurs du rapport B/Ca (mmol.mol⁻¹) (dans la barre colorée) dans l'eau de mer en fonction de la profondeur (axe des ordonnées) et de leur composition isotopique du bore (δ¹¹B, ‰, sur l'axe des abscisses). Tous les échantillons analysés y sont répertoriés. Graphe réalisé par ODV (Schlitzer, 2012).

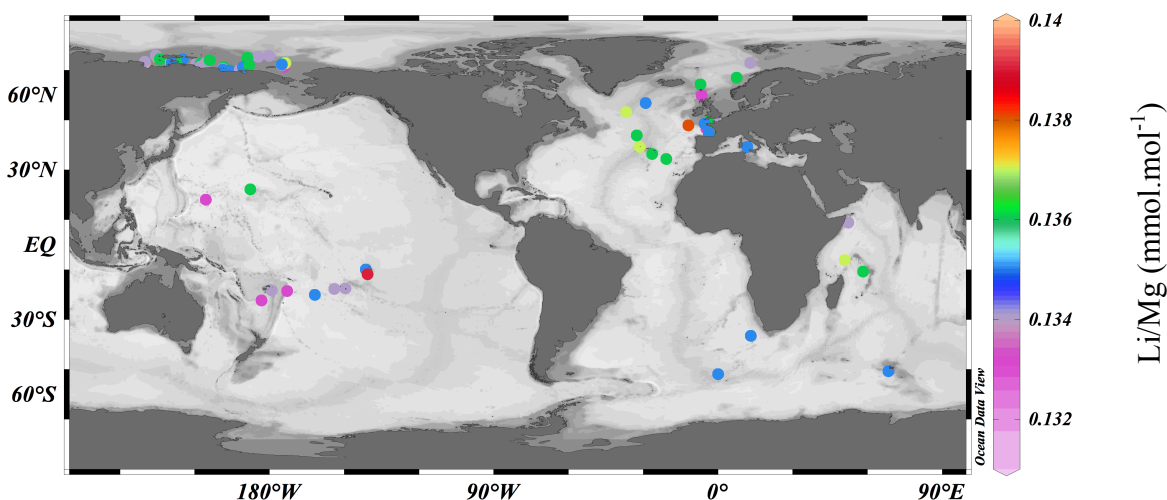
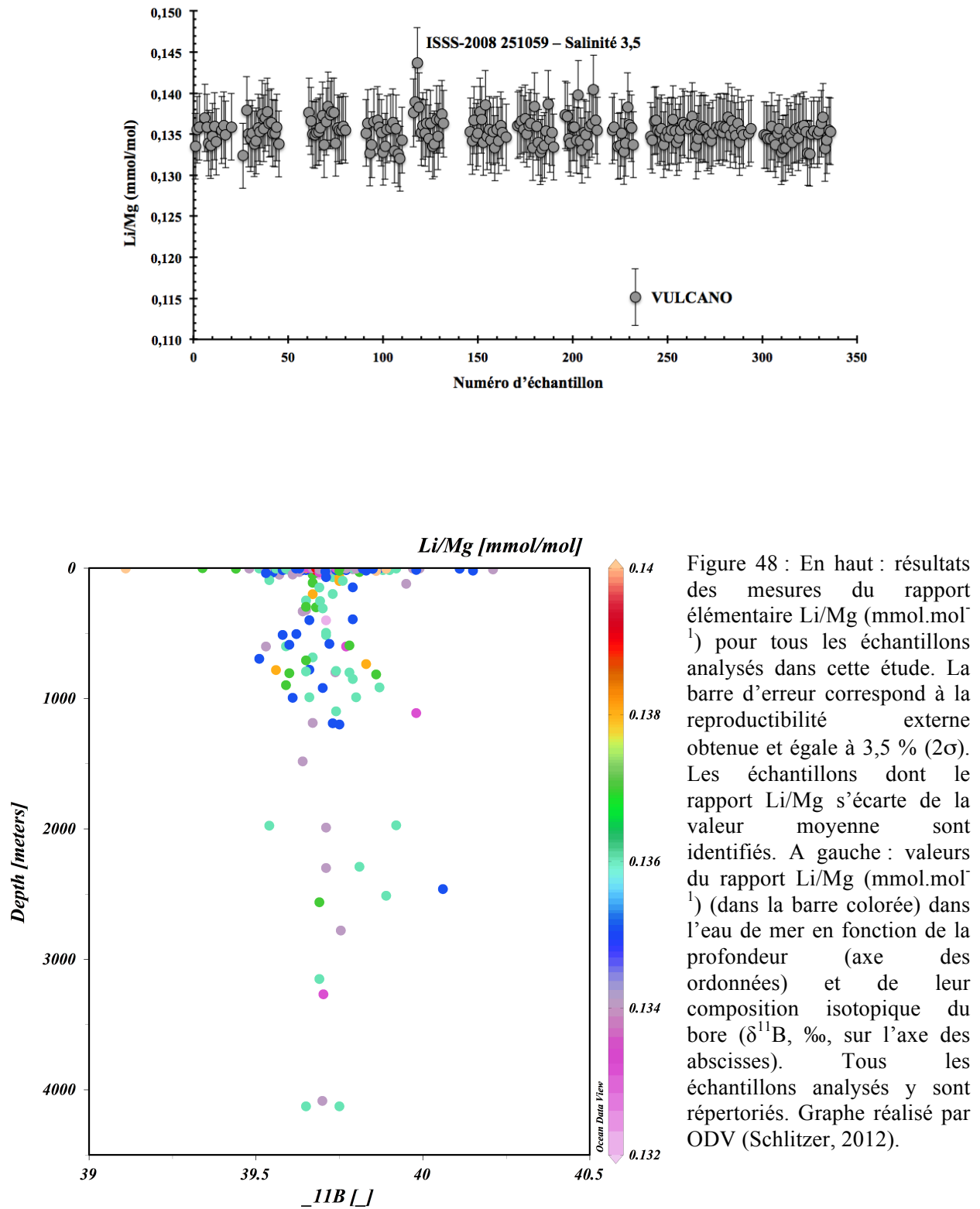


Figure 47 : Variabilité du rapport élémentaire dans l'océan global, toutes profondeurs confondues. La barre de couleurs représente la valeur du rapport Li/Mg (mmol.mol^{-1}) des échantillons d'eau de mer analysés. La variabilité observée est comprise dans l'incertitude de la mesure, de 3,5 % (2σ). Graphe réalisé par ODV (Schlitzer, 2012).

L'échantillon prélevé à proximité de l'île Vulcano montre une concentration élevée en Mg/Ca , mais ne présente pas de différence dans sa concentration de Li/Ca . Son rapport Li/Mg est donc faible par rapport à l'ensemble des échantillons d'eau de mer. Ceci est en accord avec la littérature, qui montre que les organismes calcifiants qui habitent ces environnements acides ont souvent un squelette de calcite ou d'aragonite avec une teneur élevée en magnésium (Hall-Spencer et al., 2008).

Comme pour les isotopes du bore, l'échantillon ISSS-2008 251059 de salinité 3,5 prélevé dans l'océan Arctique présente la totalité des rapports élémentaires différents de l'ensemble des 235 échantillons d'eau de mer analysés (Figures 46-48). Les échantillons ISSS-2008 251038 (salinité 8,1) et 251049 (salinité 5,3) sont caractérisés par des faibles rapports B/Ca , Sr/Ca et Mg/Ca (Figure 46 et 48-50). Comme ces échantillons ont été prélevés en surface et à proximité de l'embouchure du fleuve Léna (Figures 51 et 52), ces variations de rapports élémentaires semblent indiquer une contribution d'eau douce. Les traceurs géochimiques (isotopes du bore ou éléments traces) dans les carbonates biogéniques doivent être utilisés pour des reconstitutions de pH ou de température de l'eau de mer sur des archives naturelles prélevées loin des embouchures de fleuves sous peine d'établir des reconstitutions biaisées.



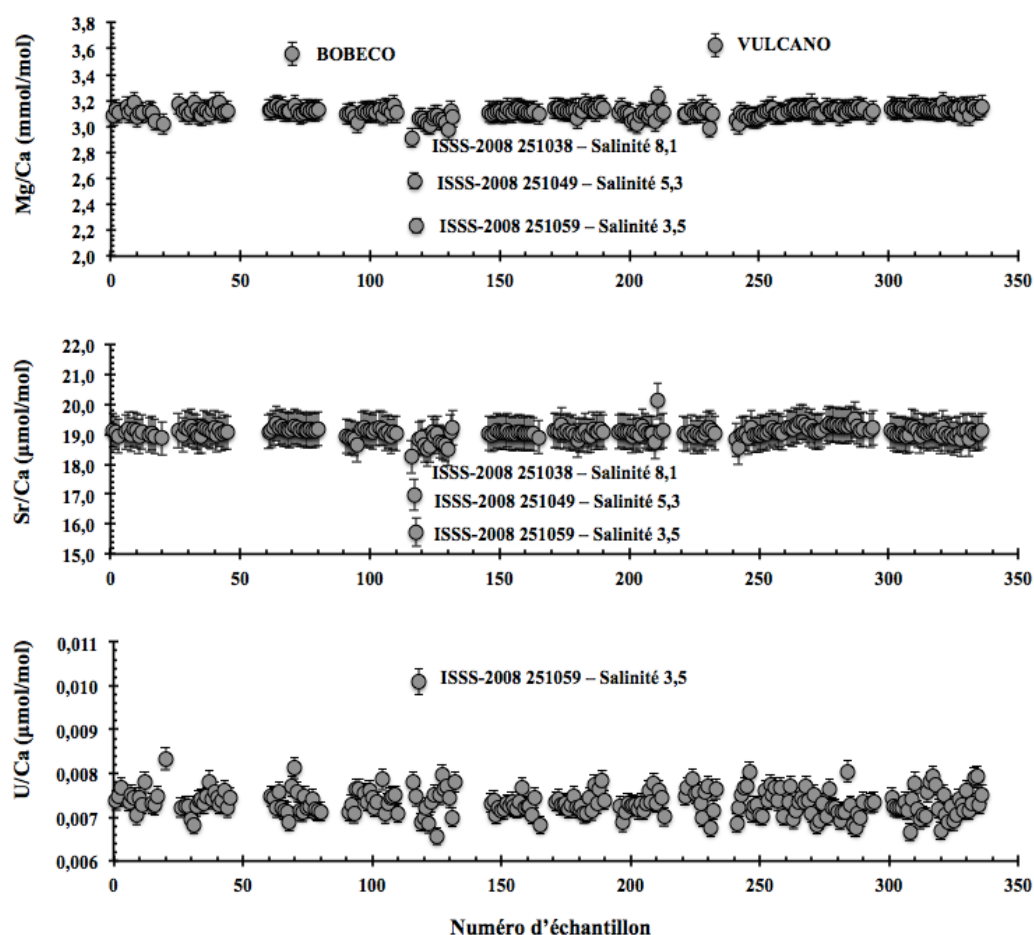


Figure 49 : Variabilité de la concentration élémentaire en magnésium (Mg/Ca , mmol.mol^{-1}), strontium (Sr/Ca , mmol.mol^{-1}) et uranium (U/Ca , $\mu\text{mol.mol}^{-1}$) des échantillons analysés. La barre d'erreur correspond à l'incertitude externe de 2,5 % (2σ) pour le magnésium et 3 % (2σ) pour le strontium et l'uranium. Les échantillons dont le rapport s'écarte de la valeur moyenne sont identifiés.

Les résultats obtenus ici pour les eaux de mer confirment ce prérequis pour tous les bassins océaniques à l'exception des environnements d'émission de CO_2 d'origine volcanique (Hall-Spencer et al., 2008) et des environnements côtiers notamment ceux à proximité d'embouchures de fleuves. Le Sr/Ca a été proposé pour reconstituer la température de l'eau de mer (Corrège, 2006). Cependant, des faibles variations spatiales de Sr/Ca , de l'ordre de 2-3 %, ont déjà été mises en évidence dans l'eau de mer (de Villiers, 1999), pouvant ainsi affecter la température reconstituée (Corrège, 2006). Le travail réalisé ici montre une variation maximale de 3,07 % pour le rapport Sr/Ca , mais ce pourcentage est augmenté jusqu'à 17 % lorsque les échantillons de faible salinité de la mission ISSS-2008 sont pris en compte.

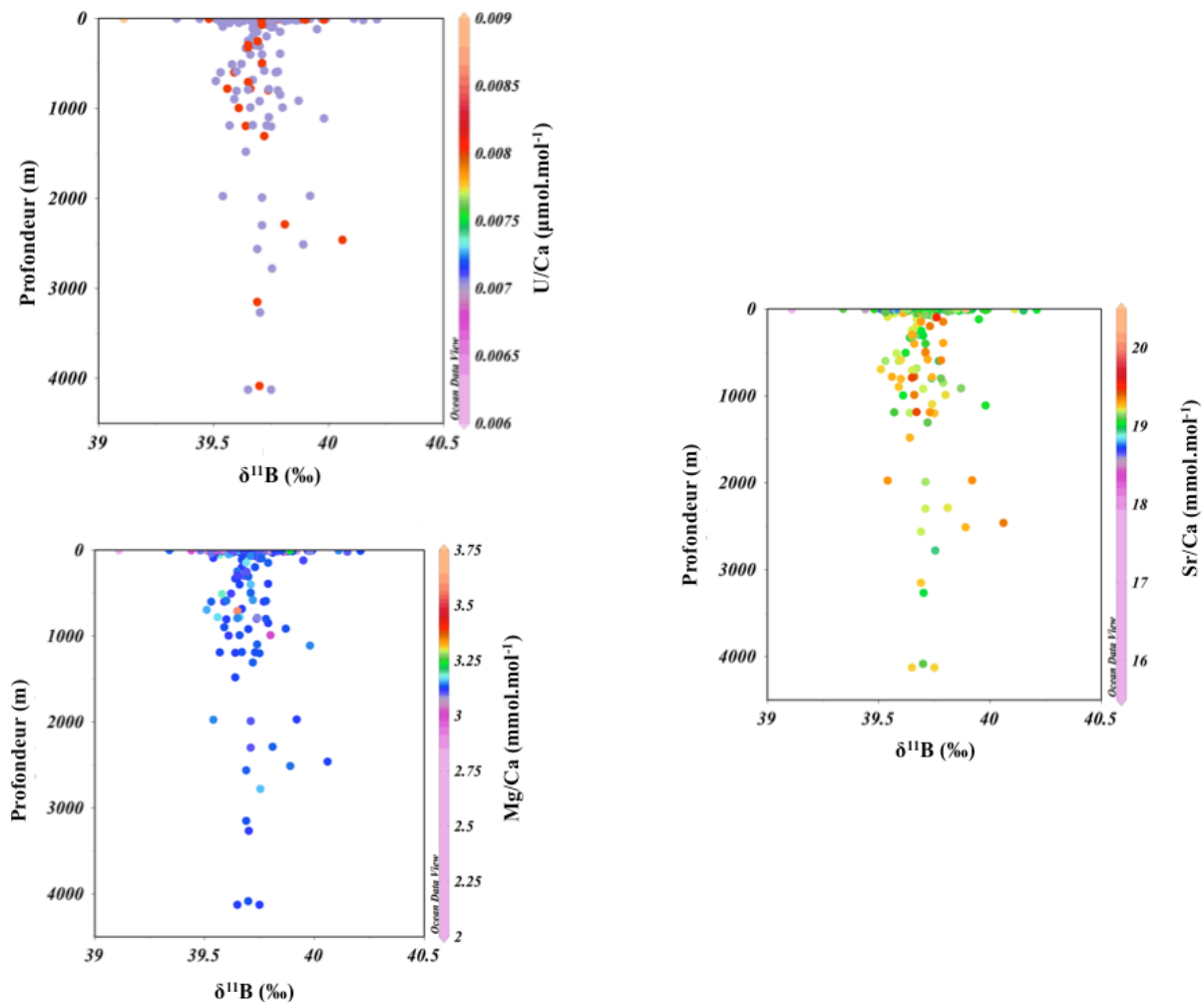


Figure 50 : Variabilité des concentrations élémentaires d'uranium (U/Ca, $\mu\text{mol.mol}^{-1}$) (en haut à gauche), magnésium (en bas à gauche) (Mg/Ca, mmol.mol^{-1}), strontium (en haut à droite) (Sr/Ca, mmol.mol^{-1}) dans l'eau de mer (barres colorées) en fonction de la composition en isotopes du bore ($\delta^{11}\text{B}$, ‰, sur l'axe des abscisses) et de la profondeur (sur l'axe des ordonnées). Tous les échantillons analysés y sont répertoriés. La variabilité observée et comprise dans l'incertitude de la mesure, de 2,5 % (2σ) pour le magnésium et 3 % (2σ) pour le strontium et l'uranium. Tous les échantillons analysés y sont répertoriés. Graphe réalisé par ODV (Schlitzer, 2012).

Dans l'eau de mer, la variabilité de la concentration de l'uranium est contrôlée par le pH, l'alcalinité, le potentiel d'oxydo-réduction de l'eau de mer et la présence d'agents complexants comme les ions carbonates, vanadates, sulfates, silicates, etc (Anagnostou et al., 2011; Raddatz et al., 2013a). L'utilisation de l'uranium comme traceur géochimique pour le système des carbonates est basé sur le fait que le rapport U/Ca dans le corail semble dépendre du système des

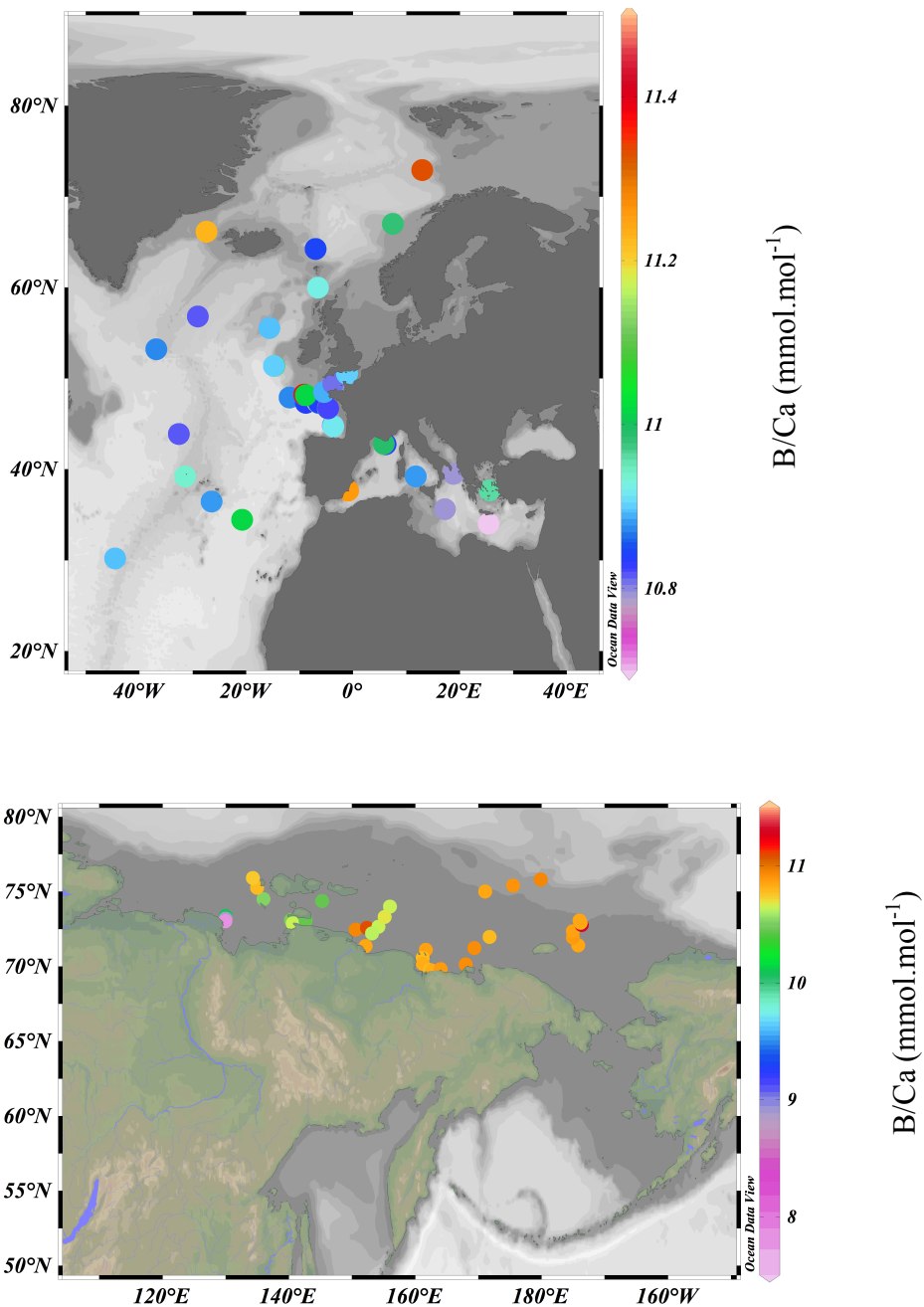


Figure 51 : Variabilité du rapport de concentrations élémentaires B/Ca (mmol.mol⁻¹) dans l'eau de mer de la région de l'océan Atlantique Nord (en haut) et de la région du plateau sibérien dans l'océan Arctique (en bas), toutes profondeurs confondues. La barre de couleurs représente la valeur du rapport B/Ca (mmol.mol⁻¹) des échantillons d'eau de mer analysés. La variabilité observée est comprise dans l'incertitude de la mesure, de 4 % (2 σ). A noter au niveau de l'océan Arctique la faible concentration du bore des échantillons à proximité de l'embouchure de la rivière Lénà (Russie). Figures réalisées par ODV (Schlitzer, 2012).

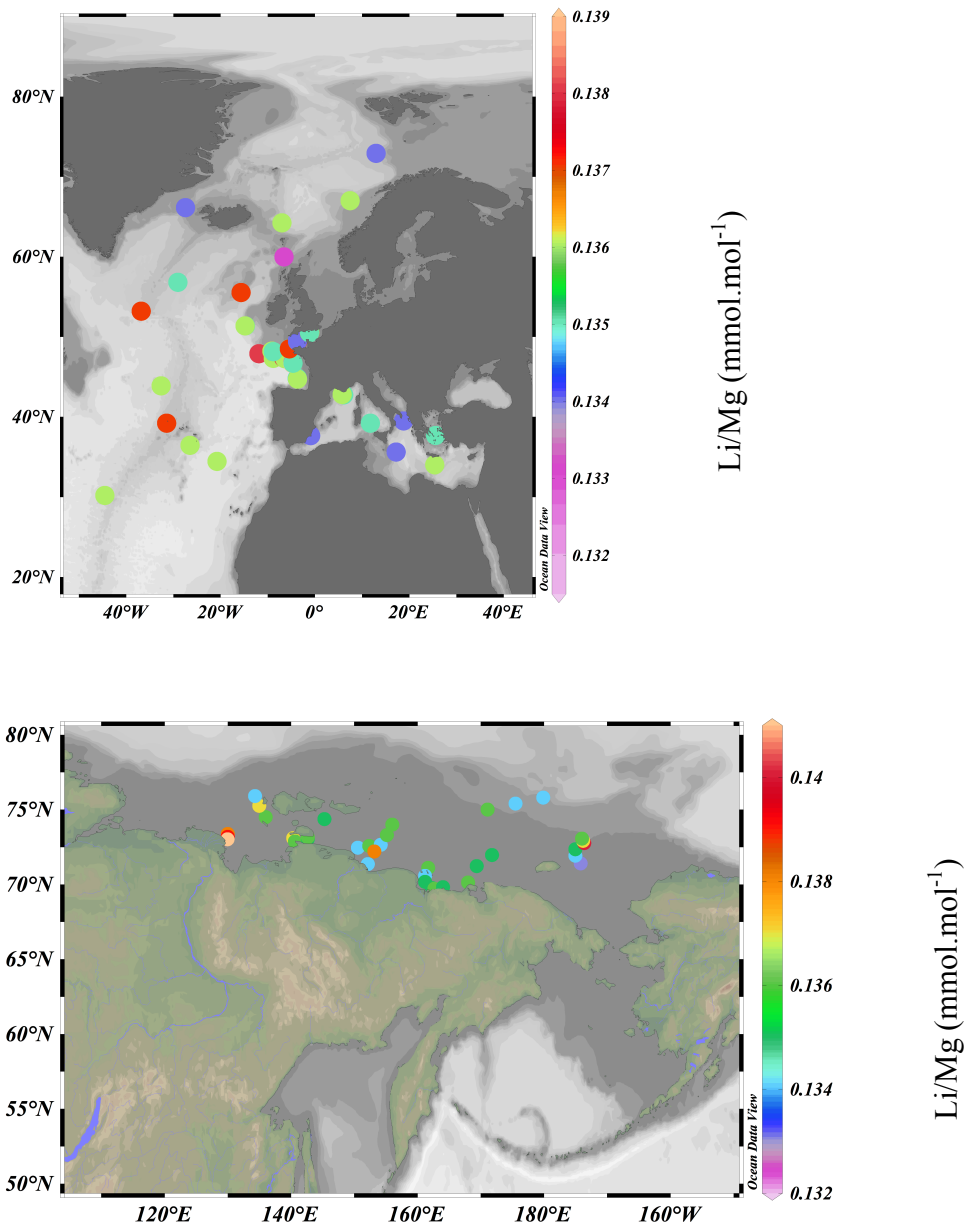


Figure 52 : Variabilité du rapport de concentrations élémentaires Li/Mg (mmol.mol⁻¹) de l'eau de mer de la région de l'océan Atlantique Nord (en haut) et de la région du plateau sibérien dans l'océan Arctique (en bas), toutes profondeurs confondues. La barre de couleurs représente le rapport Li/Mg (mmol.mol⁻¹) des échantillons d'eau de mer analysés. La variabilité observée est comprise dans l'incertitude de la mesure, de 3,5 % (2 σ). A noter au niveau de l'océan Arctique la faible concentration du bore des échantillons à proximité de l'embouchure de la rivière Léna (Russie). Figures réalisées par ODV (Schlitzer, 2012).

carbonates (Anagnostou et al., 2011) et notamment du pH (Raddatz et al., 2013a). Cependant, son utilisation fait débat en raison de la présence d'un effet potentiel de la température (Min et al., 1995) ou non (Anagnostou et al., 2011; Raddatz et al., 2013a) sur le U/Ca des coraux. Une première étude a montré une concentration de $13,56 \cdot 10^{-15} \text{ mol.kg}^{-1}$ (normalisée à une salinité de 35) pour 20 échantillons provenant de la mer Méditerranée et des océans Pacifique et Atlantique (Delanghe et al., 2002). Notre étude montre une variabilité très faible de la concentration de U/Ca dans l'eau de mer.


La forte influence de la salinité sur la concentration en bore est reflétée à travers les échantillons à faible salinité provenant de la mission ISSS-2008 (251038 à salinité 8,1 ; 251049 à salinité 5,3 et 251059 à salinité 3,5), ce qui renforce l'hypothèse que le fractionnement isotopique vu sur l'échantillon 251059 est dû à l'absence d'une quantité suffisante de bore dans la solution pour réaliser la chimie d'extraction du bore dans les mêmes conditions que l'ensemble des échantillons d'eau de mer. Ces échantillons présentent aussi des différences au niveau du rapport élémentaire Li/Mg, qui est utilisé pour reconstituer la température de l'eau de mer à partir de sa mesure dans le carbonate biogénique des coraux et des foraminifères (Case et al., 2010 ; Hathorne et al., 2013b ; Raddatz et al., 2013b ; Montagna et al., 2014). Même si la localisation des échantillons d'eau de mer nous indique que la dilution de l'eau douce dans l'eau de mer est faite rapidement à l'embouchure du fleuve, les carbonates biogéniques utilisés dans les reconstitutions environnementales doivent être prélevés loin des apports d'eau douce afin de minimiser l'impact d'une faible concentration en bore de l'eau de mer dans le signal enregistré dans le carbonate (Barth, 1998).

2.3 Conclusion

La reconstitution de faibles changements temporels du pH de l'eau de mer, de l'ordre de 0,01 unités de pH, requiert des mesures précises de la composition isotopique du bore dans les carbonates biogéniques. La précision de ces reconstitutions dépend de la technique analytique employée pour réaliser la mesure physique des isotopes du bore mais également de la chimie d'extraction des isotopes du bore mise en œuvre en amont. L'apparition des spectromètres de masse de nouvelle génération MC-ICPMS à la fin des années 1990 a permis d'améliorer la précision et la quantité des mesures effectuées. Mon travail de thèse a permis d'améliorer le protocole d'extraction du bore par *batch* et de la mesure isotopique sur le Neptune. Cette mesure doit prendre en compte les effets mémoires et encadrer les mesures par des standards certifiées ou qualifiées par des exercices d'inter-comparaison. L'utilisation de différents standards (JCp-1, JCT-1, NASS, NBS SRM 951) dans la méthode *batch* permet d'améliorer la qualité des mesures isotopiques réalisées sur le Neptune pour les coraux et les eaux de mer. Au LSCE, la mesure des

isotopes du bore a été améliorée par l'introduction de traces de HF dans le milieu nitrique des solutions à mesurer pour limiter les effets mémoires, et par le développement de la méthode dite « rapide » qui permet d'obtenir une reproductibilité externe de l'ordre de de 0,16 ‰ (2σ). Avec la méthode classique dite de « bracketing » la reproductibilité externe obtenue sur 2 ans est de 0,30 ‰ (2σ , $n=136$ mesures) à partir de la solution d'eau de mer standard NASS2. La précision a aussi été améliorée par la détermination d'une valeur précise de l'eau de mer NASS2 par dilution isotopique. Cette valeur de $39,65 \pm 0,01$ ‰ est en accord avec la littérature.

Par ailleurs, la composition isotopique du bore de l'eau de mer est homogène dans tous les bassins océaniques (océans Atlantique, Pacifique, Indien, Arctique et mer Méditerranée). L'influence des apports d'eau douce des fleuves majeurs, comme par exemple la Léna en Russie, peut modifier la concentration et/ou l'isotopie du bore dans les masses d'eau présentes à proximité de leur embouchure. L'océan ouvert est également homogène pour les rapports de concentrations élémentaires B/Ca, Li/Mg, Mg/Ca, Sr/Ca et U/Ca. Ces traceurs géochimiques sont aujourd'hui utilisés dans les carbonates biogéniques pour retracer les propriétés de température ou du système des carbonates de l'eau de mer.



3 Influence de l'effet vital des coraux profonds sur la reconstitution du pH de l'eau de mer

3.1 Introduction

Les coraux profonds représentent un grand potentiel pour la reconstitution des paramètres océanographiques des masses d'eau profondes et intermédiaires (Lutringer-Paquet, 2005; Montero-Serrano et al., 2013; Robinson et al., 2013). Par exemple, Adkins et al. (1998) ont reconstitué des changements rapides de la ventilation océanique à partir d'un spécimen de *Desmophyllum cristagalli*. Cette étude a mis en évidence la capacité des coraux à enregistrer les paramètres physico-chimiques des eaux qui les baignent (Lutringer-Paquet, 2005).

Cependant, des études sur les reconstitutions de la température, la salinité (par le $\delta^{18}\text{O}$), de la composition isotopique du carbone inorganique dissout (par le $\delta^{13}\text{C}$) ont montré une perturbation du signal environnemental lors de son enregistrement dans le squelette corallien. Cette différence induite par la biologie est appelée « effet vital » (Δ) (Urey, 1951 ; Emiliani et al., 1978; McConnaughey, 1989a, 1989b ; Adkins et al., 2003; Juillet-Leclerc et al., 2009 ; Juillet-Leclerc et Reynaud, 2010). Cet effet vital est aussi observé dans les cas des concentrations élémentaires (Shirai et al., 2005 ; Montagna et al., 2005, 2008 ; Sinclair et al., 2006 ; Lopez Correa et al., 2010) et des isotopes du bore (Blamart et al., 2005, 2007; Rollion-Bard et al., 2003a, 2003b, 2010), et s'écrit alors :

$$\Delta\delta^{11}\text{B} = \delta^{11}\text{B}_{\text{mesurée}} - \delta^{11}\text{B}_{\text{théorique}} \quad \text{Équation 17}$$

Le $\delta^{11}\text{B}_{\text{théorique}}$ est obtenu à partir de calculs à l'équilibre thermodynamique, chimique et isotopique et correspond au fractionnement chimique que l'on devrait mesurer sur de l'aragonite inorganique, sans influence biologique.

3.2 Présentation des échantillons de coraux profonds

Les échantillons de coraux profonds utilisés au cours de cette thèse ont été prélevés dans l'océan Atlantique Nord et en mer Méditerranée (Figure 53). L'objectif initial était l'application de l'état de l'art de la méthode de reconstitution du pH de l'eau de mer par les isotopes du bore sur deux colonies de *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa*, prélevées en mer de Norvège. Cependant, la mise en évidence d'un effet vital par la composition isotopique du $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{11}\text{B}$ sur les deux échantillons provenant de la mer de Norvège ont conduit à approfondir la signification des traceurs et les causes de cet effet vital.

3. Influence de l'effet vital des coraux profonds sur la reconstitution du pH de l'eau de mer

Les résultats concernant l'effet vital des spécimens *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* prélevés en mer de Norvège sera présenté dans ce Chapitre, alors que la reconstitution du pH proprement dite et son interprétation sera étudiée dans le Chapitre 5.2.

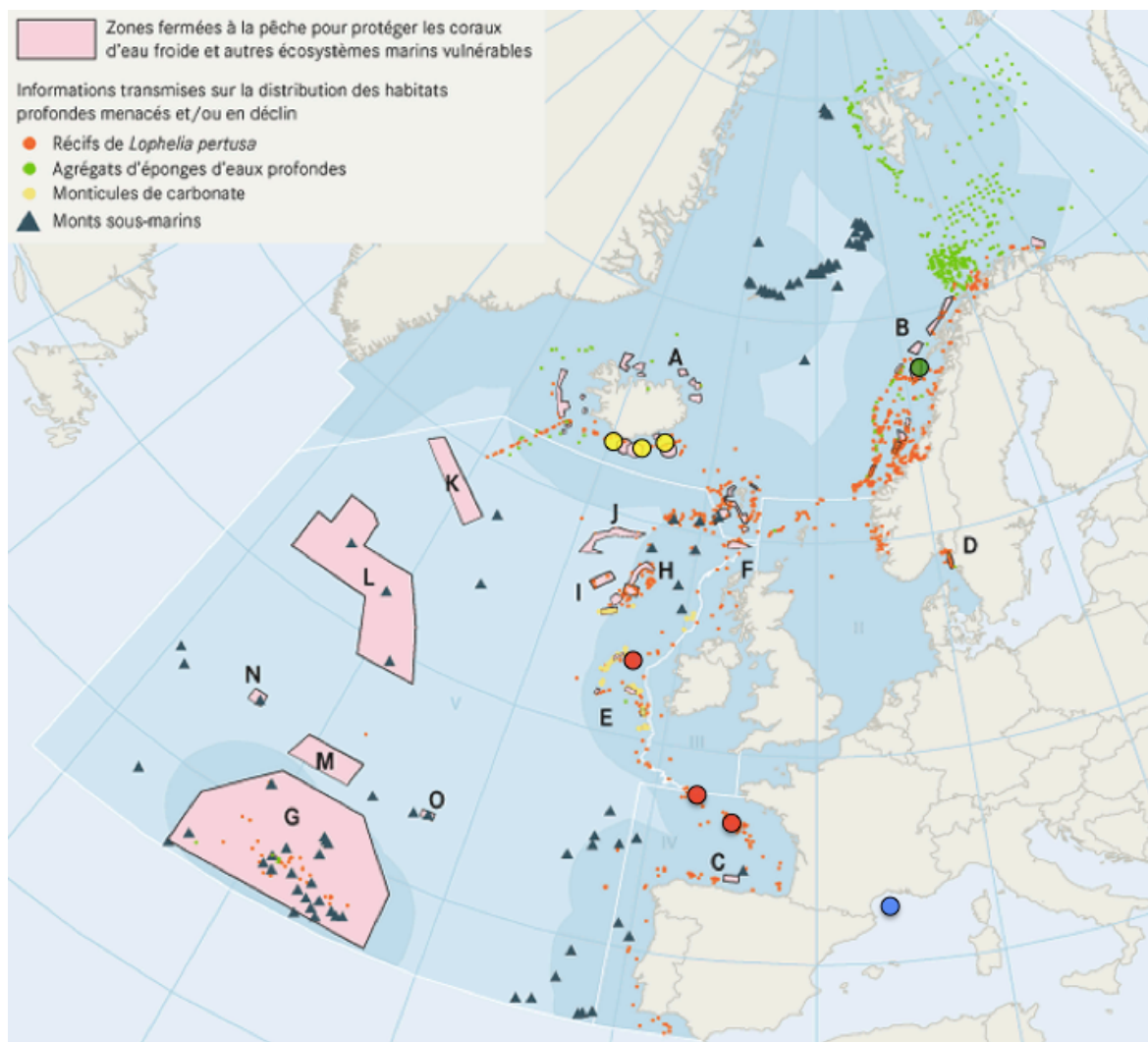


Figure 53 : Localisation des échantillons de coraux profonds étudiés dans cette étude doctorale. Point vert : colonies de *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* en mer de Norvège. Point bleu : coraux de culture dans des conditions de pH et température contrôlées. Points rouges : échantillons de coraux profonds prélevés pendant la mission BOBECO. Points jaunes : échantillons de coraux profonds prélevés pendant la mission ICE-CTD. Carte adaptée de OSPAR (http://qsr2010.ospar.org/fr/media/content_img/ch10/Box-_10_3_FR.gif).

3.2.1 Les échantillons de culture

Des échantillons de *Lophelia pertusa* et *Madrepora oculata* ont été cultivés au Laboratoire d'Océanographie de Villefranche sur Mer (France) par M. M. Berzunza Sánchez sous la direction de C. Maier. Les échantillons ont été prélevés pendant la Campagne MedSeaCan en Juin 2009, dans le canyon Lacaze-Duthiers du golfe du Lion par le robot automatisé Super Achille (COMEX). Les profondeurs de prélèvement sont 260 m (43° 35,07' N, 03° 24,14' E), 267m (42° 34,98' N, 03° 24,15' E) et 500 m (42° 32,98' N, 03° 25,21' E) (Figure 53). Les échantillons ont été placés dans 4 aquariums à 280 μatm (traitement A, pH en échelle totale d'environ 8,1), 390 μatm (traitement B, pH d'environ 8,0), 750 μatm (traitement C, pH d'environ 7,8) et 1000 μatm (traitement D, pH d'environ 7,6) de CO_2 .



Figure 54 : Culture des coraux profonds *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* utilisés pour la calibration de $\delta^{11}\text{B}$ en fonction du pH de l'eau de mer. A gauche, le dispositif dans l'aquarium avec les différents tubes contenant chacun un échantillon. A droite, échantillon de *Madrepora oculata* dans son tube. Le capillaire argenté est la source de CO_2 utilisée pour le maintien de l'acidité de l'eau (Photographies : Berzunza Sanchez, 2011).

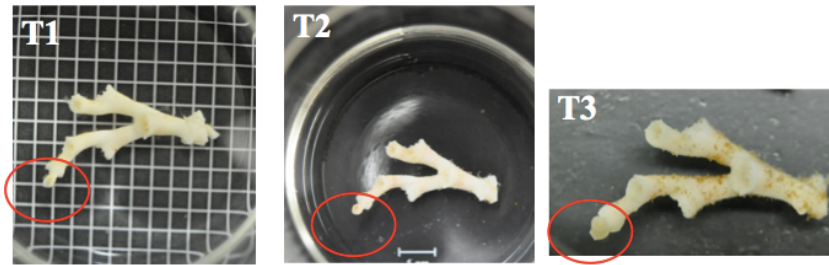
Au sein de chaque aquarium des fragments ou des colonies entières des deux espèces ont été placées de façon à minimiser la variabilité génétique. Des colonies entières et des fragments de colonies ont été distribués dans des tubes de 1 l et 0,3 l dans les 4 aquariums (Figure 54). Les coraux ont été maintenus à conditions de pH et de température constantes pendant 11 mois (Septembre 2009 à Juillet 2010). Pendant la durée de l'expérience, le taux de croissance, la densité et le poids sec des individus ont été mesurés dans le but d'obtenir des informations sur la croissance des coraux dans les 4 conditions de pH et ne montrent pas d'effet du pH sur la croissance de l'ensemble de coraux (Maier et al., 2013).

Lors de la réception des échantillons, ceux-ci ont été lavés à l'eau Ultrapure MilliQ ® dans un bain à ultrasons pendant 10 minutes, afin de détacher les tissus biologiques et d'autres résidus organiques du squelette. Les échantillons ont été ensuite séchés à 54°C puis conservés dans des sachets hermétiques jusqu'à leur analyse. La chimie d'extraction des isotopes du bore par la méthode *batch* a été adaptée à 0,7 µg de bore en utilisant l'hydroxyde d'ammonium (NH₄OH) pour augmenter le pH des solutions des échantillons ; elle a été effectuée en conditions de salle blanche sous une hotte à flux laminaire. Les volumes de réactifs ont été ajustés à la quantité de bore présente dans l'échantillon, de façon à maintenir le rapport « masse de résine/masse de bore » dans l'échantillon identique à celui du protocole *batch* classique (Douville et al., 2010). Des tubes de 5 ml en polypropylène ont été employés (VWR). En raison de la taille des échantillons, ceux-ci n'ont subi qu'un traitement chimique, car la perte de matériel à la suite d'un nettoyage mécanique serait trop importante pour assurer un bon rendement de la chimie qui suit. Le nettoyage chimique est réalisé sur le polype entier : un bain d'ultra-sons de 10 min dans une solution de H₂O₂ 10% vol., puis après une nuit sous hotte à flux laminaire dans cette solution, les polypes sont rincés 3 fois à l'eau Ultrapure MilliQ ®.

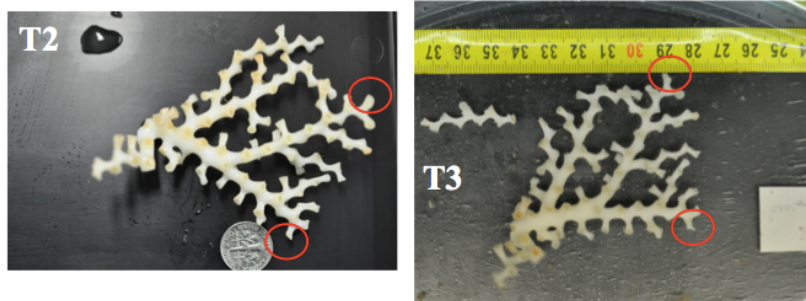
La chimie d'extraction des isotopes du bore a été faite dans deux *batches*. Chaque *batch* contenait au moins 2 échantillons de NASS2, 2 échantillons de NBS SRM 951, 3 échantillons de JCp-1 et 3 échantillons de JCt-1. En plus, les échantillons en quantité suffisante, ont été traités en duplicata dans chacun des *batches* afin de mieux contraindre l'effet inter-*batch*. Les mesures isotopiques du bore de la totalité des échantillons ont été réalisées en double au cours de deux séances analytiques distinctes (Décembre 2012 et Février 2013). La première séance analytique ne comprend qu'une seule séquence où la totalité des 50 échantillons ont été mesurés. La deuxième séance analytique comprend 3 séquences analytiques. La stratégie analytique employée lors de Les échantillons de terrain

Les échantillons de la Campagne BOBECO (Septembre 2011) et ICE-CTD (Juin-Juillet 2012) ont été prélevés avec le robot dirigé ROV VICTOR 6000 (Ifremer) dans le but de compléter la calibration établie par des coraux de culture pour *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa*. Au cours des missions de BOBECO et ICE-CTD, de l'eau de mer a été prélevée à proximité du site de prélèvement des coraux dans le but de mesurer le pH_T. La mesure du pH_T a été effectuée à bord par la méthode spectrophotométrique (Clayton et Byrne, 1993) qui a fait l'objet d'une standardisation opérationnelle (SOP7B, Dickson, 2007) (Annexe 7.1, page 327). Les échantillons ont été lavés à l'eau Ultrapure MilliQ ®, séchés à l'étuve à 54°C pendant quelques heures et stockés dans des sachets hermétiques jusqu'à l'analyse.

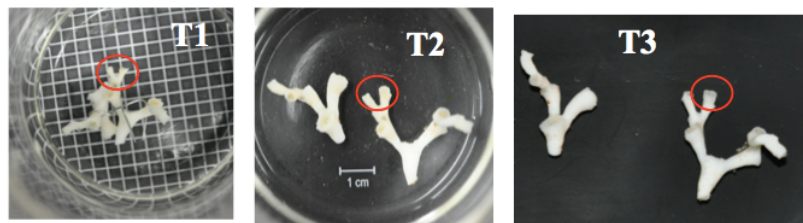
A1 – *Lophelia pertusa*



A18 – *Madrepora oculata*



D1 – *Lophelia pertusa*



B16 – *Madrepora oculata*



Figure 55 : Exemples d'échantillons de culture à différents pH de *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa*. Les polypes encerclés se sont développés au cours de l'expérience (Berzunza Sanchez, 2011; Maier et al., 2013).

3. Influence de l'effet vital des coraux profonds sur la reconstitution du pH de l'eau de mer

Tableau 4 : Stratégie analytique employée lors de la définition des *batches* pour l'analyse isotopique du bore des échantillons de culture. En raison du nombre d'échantillons, l'analyse a été réalisée en deux *batches* simultanément. Chacun des *batches* est composé d'au moins 2 échantillons de chaque standard (NASS2 ou NASS6, NBS SRM 951, JCP-1 et JCT-1) (échantillons grisés), puis d'au moins deux échantillons de coraux de culture qui ont été répétés (en gras), afin de contraindre les différences inter-*batch* sur l'ensemble des données d'isotopie du bore mesurées.

| Batch 1 | |
|-------------|----------------------|
| Numéro LSCE | Echantillon |
| B1611 | NASS6 |
| B1612 | NASS6 |
| B1613 | NBS951 |
| B1614 | NBS951 |
| B1615 | JCP1 |
| B1616 | JCP1 |
| B1617 | JCT1 |
| B1618 | JCT1 |
| B1619 | A1-s |
| B1620 | A1-c |
| B1621 | A3-s |
| B1622 | A3-c |
| B1623 | A9-1-s |
| B1624 | A9-1-c |
| B1625 | B16-s |
| B1626 | B16-c |
| B1627 | C1-s |
| B1628 | C1-c |
| B1629 | D1-s |
| B1630 | D1-c |
| B1631 | B2-s |
| B1632 | B2-c |
| B1633 | A16-c (bis) |
| B1634 | A18-1-c (bis) |
| B1635 | D19-s (bis) |

| Batch 2 | |
|-------------|---------------------|
| Numéro LSCE | Echantillon |
| B1636 | NASS6 |
| B1637 | NASS6 |
| B1638 | NBS951 |
| B1639 | NBS951 |
| B1640 | JCP1 |
| B1641 | JCP1 |
| B1642 | JCP1 |
| B1643 | JCT1 |
| B1644 | JCT1 |
| B1645 | NASS6 |
| B1646 | A16-s |
| B1647 | A16-c |
| B1648 | A9-2-s |
| B1649 | A9-2-c |
| B1650 | A18-1-s |
| B1651 | A18-2-s |
| B1652 | A18-1-c |
| B1653 | C3-s |
| B1654 | C3-c |
| B1655 | C6-s |
| B1656 | C6-c |
| B1657 | D19-s |
| B1658 | D19-c |
| B1659 | A9-1-c (bis) |
| B1660 | A3-c (bis) |

Les échantillons la Campagne BOBECO

La campagne BOBECO⁴ s'inscrit dans le projet CORALFISH (<http://www.eu-fp7-coralfish.net/>) du 7^{ème} Programme-Cadre de la Commission Européenne. L'objectif de CORALFISH est de déterminer l'interaction entre les coraux profonds, la faune halieutique et les activités de pêcheries afin de développer des outils de suivi et de prédiction dans le contexte du management des eaux profondes européennes et par extension des eaux internationales. Le deuxième *leg* de la campagne a eu lieu dans la mer d'Irlande au niveau du talus continental breton. Dirigée par S. Haond-Arnaud, J-F. Bourrillet (Ifremer Brest, France) et A. Grehan (Université Nationale d'Irlande, Galway, Irlande), l'objectif de cette mission était principalement d'étudier la biodiversité des récifs profonds pour faire des études comparatives de l'évolution de la biodiversité des récifs profonds déjà visités quelques années auparavant, et découvrir de nouveaux récifs profonds (Figure 56). Les conditions météorologiques en mer d'Irlande nous ont obligés à travailler principalement dans les eaux françaises proches à la côte bretonne (Figure 53). Les plongées du ROV se sont déroulées dans le canyon de Logachev, en mer d'Irlande, puis dans les canyons de la Petite Sole, de Lampaul, de Sorlingue, de Crozon et de Douarnenez (Figure 53).

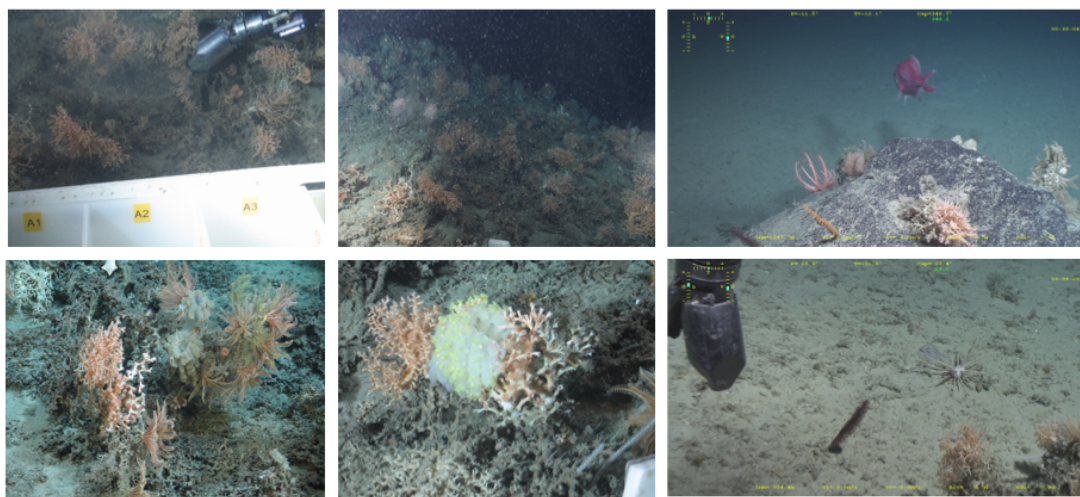


Figure 56 : Récifs coralliens visualisés par le robot dirigé depuis la surface VICTOR 6000 (Ifremer) (en haut à gauche) pendant la mission BOBECO *leg* 2 (2011). Photographies © Ifremer-Victor/Campagne BobEco 2011.

⁴ BOBECO : « Bay Of Biscay ECOlogy »

http://wwz.ifremer.fr/institut/_Les-ressources-documentaires/Medias/Communiquees-de-presse/Archives/2011/Campagne-BobEco

http://coralfish.wordpress.com/cruise-overviews/bobeco-scientific-blog2_francais/

Au total, 43 échantillons de BOBECO des deux espèces confondues ont été sélectionnés sous le critère d'avoir un prélèvement d'eau de mer à proximité pour mesurer son pH par spectrophotométrie. Au total, un nombre suffisant de polypes, toujours dans la partie vivante terminale de l'échantillon a été nettoyé mécaniquement de façon à avoir une quantité finale de CaCO_3 d'environ 100 mg. Ces échantillons ont subi le protocole de nettoyage et d'extraction en *batch* du bore (adapté pour 4 μg de bore). Les 43 échantillons ont été distribués en 3 *batches*. La mesure analytique des isotopes du bore a été réalisée sur le Neptune au LSCE. En plus des isotopes du bore, les isotopes du carbone et de l'oxygène ont aussi été analysés à l'échelle macroscopique (80-100 μg de CaCO_3) au LSCE⁵. Pour les *batches* 1 et 3, les mesures pour chaque échantillon ont été répétées 10 fois.

Les échantillons de la Campagne ICE-CTD

La campagne ICE-CTD⁶ s'est déroulée en Juin et Juillet 2012 dans le sud de l'Islande (Figure 53). Cette campagne a été dirigée par Norbert Frank (LSCE), et s'inscrit dans le cadre du projet français LEFE/EVE/ICE-CTD⁷, et des projets européens du 7^{ème} Programme Cadre de la Commission Européenne CoralFish et HERMIONE. Cette mission avait pour objectifs :

- approfondir les connaissances de la dynamique des récifs coralliens profonds du sud de l'Islande et de leur lien génétique avec les récifs de l'océan Atlantique Nord-Est et de la mer Méditerranée ;
- étudier l'impact de la pêche sur les récifs coralliens régionaux ;
- étudier les conditions environnementales régionales de température, pH et de ventilation des masses d'eau à partir de la géochimie des concentrations élémentaires et des isotopes.

Les plongées ont été réalisées dans trois régions contenant des coraux fossiles et vivants (Figure 57) : les pentes continentales et les canyons de Londsjud et Hafajup et la dorsale médio-Atlantique de Reykjanes (Figure 53). Cette dernière zone est caractérisée par une zone d'activité volcanique active avec de nombreux épanchements de basaltes.

⁵ Mesures réalisées par F. Manssouris sous la direction de D. Blamart (LSCE).

⁶ ICE-CTD : « *Icelandic Coral Ecosystems, Climate and Thermocline Depth ocean circulation* »

<http://newton-anr.lsce.ipsl.fr/ICE-CTD/index.htm>

<http://www.norbertfrank.de/cruiseblog/index.htm>

⁷ LEFE : Les Enveloppes Fluides et l'Environnement, EVE : Evolution et variabilité du climat à l'échelle globale

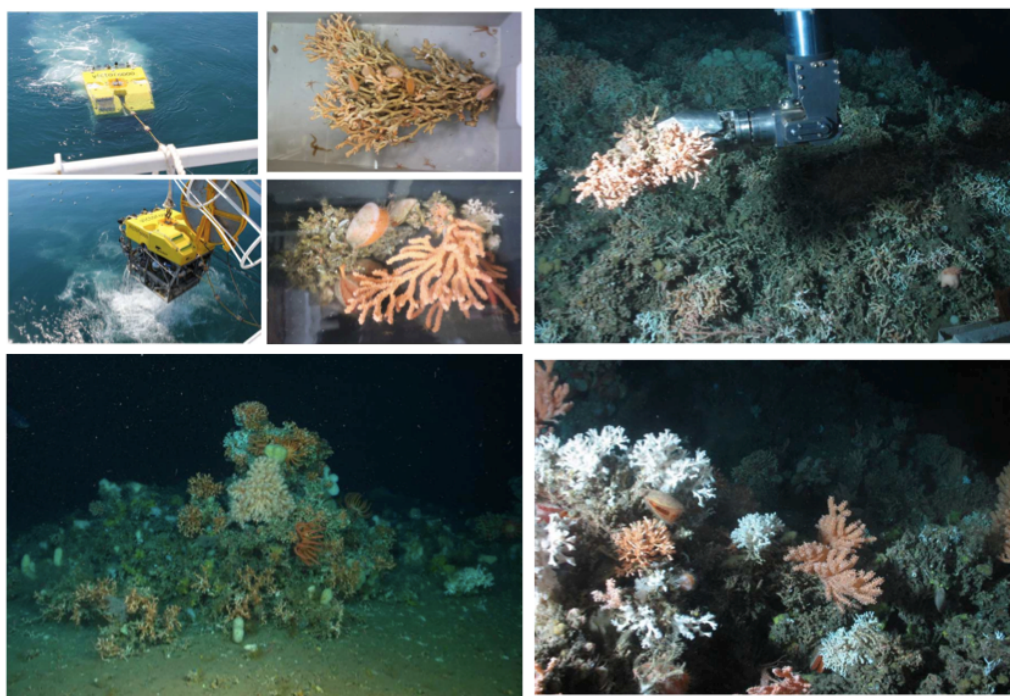


Figure 57 : Biodiversité des récifs coralliens profonds visualisés par le robot dirigé depuis la surface VICTOR 6000 (Ifremer) (en haut à gauche) pendant la mission ICE-CTD (2012). En haut à gauche, exemples d'échantillons prélevés par le ROV et remontés à bord. Photographies © Ifremer-Victor/Campagne BOBECO 2011.

Les 20 échantillons de *Lophelia pertusa* et *Madrepora oculata* prélevés pendant cette mission ont été nettoyés mécaniquement puis chimiquement par le protocole de nettoyage à H_2O_2 10 % vol. expliqué précédemment (Section 7.4.1, page 351). Les échantillons de cette mission ont permis d'obtenir des quantités de CaCO_3 d'environ 1 g. Les isotopes du bore ont été extraits par le protocole en *batch* adapté pour 5 μg de bore. Au total, 2 *batches* ont été réalisés.

3.2.2 Colonies coralliennes de *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* prélevées en mer de Norvège

Présentation des colonies coralliennes

J. Hall-Spencer (Plymouth University, Angleterre) a prélevé en 2007 deux colonies de *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* en mer de Norvège (Røst Reef, 67°N 9°E) lors de la mission ARK/IIa-c par le submersible JAGO (Figure 58). J'ai étudié les variations de $\delta^{11}\text{B}$ de ces deux colonies dans le but de reconstituer le pH de l'eau de mer au cours des dernières décennies.

Ces échantillons serviront à valider expérimentalement et à illustrer les propos de la ou les calibration(s) expérimentale(s) de *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* qui font l'objet de cette étude. La reconstitution du pH de l'eau de mer pendant la durée de vie des deux colonies fera l'objet du Chapitre 4.2.

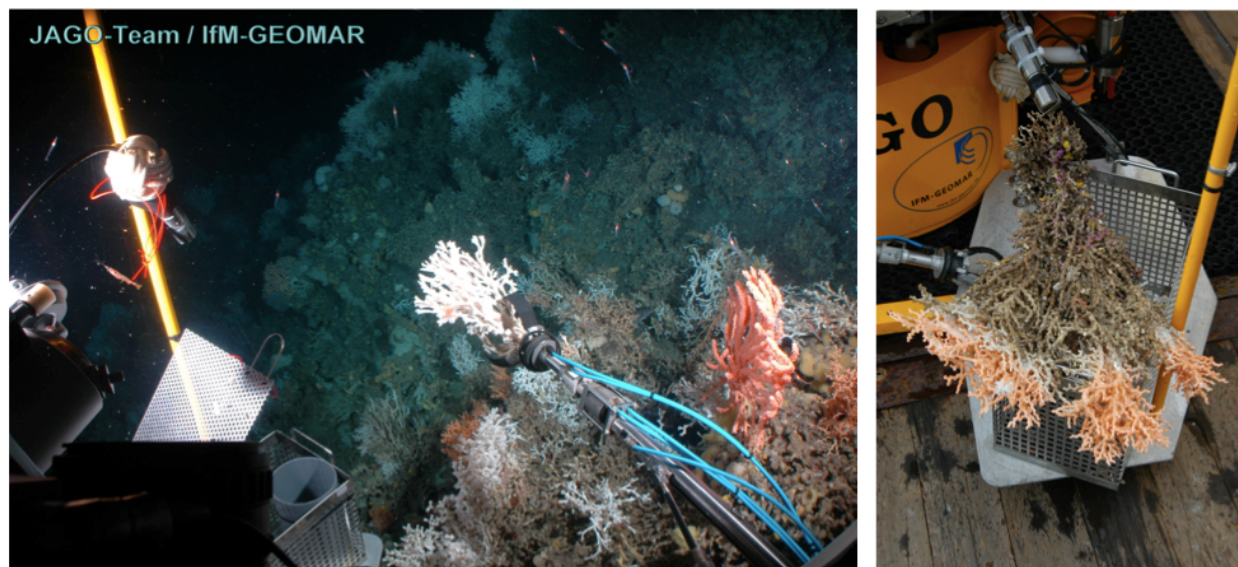


Figure 58 : Prélèvement des échantillons de *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* en mer de Norvège par le submersible JAGO (IfM-GEOMAR) lors de la mission ARK/Ila-c. Photographies J. Hall-Spencer (Université de Plymouth).

La stratégie d'échantillonnage

La stratégie d'échantillonnage pour *Madrepora oculata*

La colonie de l'espèce *Madrepora oculata* mesure environ 40 cm de longueur. Une branche linéaire a été prélevée dans le but d'obtenir une série temporelle continue. Cette branche possède 80 polypes et mesure 45,5 cm de long. En raison de la taille des polypes et dans le but d'obtenir suffisamment de matériel pour réaliser l'ensemble des mesures des différents traceurs géochimiques, le choix a été fait d'incorporer 2 polypes par échantillon (e.g. un total de 40 échantillons).

Les polypes ont été sectionnés par une scie micro-circulaire en section longitudinale pour éliminer les septes à l'intérieur du polype et s'affranchir dans la mesure du possible de la

présence de microstructures COC dans les échantillons (voir le Chapitre 3.5.2 en page 182). La partie basale du polype a été systématiquement prélevée pour les mesures de ^{14}C . Les parois restantes des polypes ont été ensuite broyées dans un mortier en agate puis la poudre stockée dans des tubes en polypropylène de 5 ml (*VWR*). En raison de l'utilisation de cette poudre pour différents traceurs géochimiques, aucun traitement chimique de nettoyage n'a été appliqué à ce stade.

La stratégie d'échantillonnage pour *Lophelia pertusa*

Pour la colonie de *Lophelia pertusa*, il n'a pas été possible d'obtenir une branche linéaire semblable à celle de *Madrepora oculata*. 3 fragments ont été prélevés : à la base (« Ancien », A, 17 polypes), au milieu (« Intermédiaire », I, 11 polypes) et au sommet (« Récent », R, 6 polypes) desquels chaque polype a été échantillonné, soit un total de 34 échantillons. De même que pour *Madrepora oculata*, les polypes ont été nettoyés mécaniquement avec une scie micro-circulaire, puis sectionnés longitudinalement pour éliminer les septes susceptibles de contenir une grande quantité de COC qui induisent un biais dans le signal de certains traceurs géochimiques qui ont été mesurés sur ces échantillons (voir le Chapitre 3.5.2 en page 182). La partie basale du polype a été systématiquement prélevée pour les mesures de ^{14}C . Les parois restantes de chaque polype ont été broyées dans un mortier en agate puis conservées dans des tubes de 5 ml en polypropylène (*VWR*).

La datation des colonies coralliennes

Une branche linéaire de 80 polypes a été prélevée sur *Madrepora oculata* et datée par différentes techniques à 40 ± 3 ans (Sabatier et al., 2012) (Figure 59). La résolution temporelle de ce corail est annuelle, deux polypes constituant un échantillon annuel.

La datation de *Lophelia pertusa* est plus complexe car il n'existe pas de branche continue. En effet, 3 branches ont été prélevées dans les parties ancienne, intermédiaire et récente (branches A, I et R, respectivement) (Figure 60). Même si *Lophelia pertusa* a été daté à 67 ± 5 ans, on ne peut s'assurer d'une croissance linéaire sur les trois fragments du corail (Figure 60). Des détails supplémentaires sur la datation des coraux sont dans l'Annexe 7.8 (page 385).

L'extraction et la mesure des isotopes du bore

Pour les deux coraux profonds, la poudre des échantillons a été nettoyée avec 50 ml de HNO_3 0,05N sous agitation à 400 rpm pendant 30 min (Douville et al., 2010). Le surnageant a été éliminé, puis la carbonate dissout dans 6 ou 7 ml de HNO_3 1N. Les isotopes du bore ont été ensuite extraits par la méthode *batch* pour une quantité de bore de l'ordre de 20 μg de bore⁸ (Douville et al., 2010), puis les échantillons ont été mesurés par la méthode rapide sur le Neptune de l'IPGP avec le système d'injection directe⁹. L'échantillon standard choisi a été un JCp-1 qui a été réalisé pour chacun des *batches* en chimie.

La reproductibilité externe obtenue pour la solution standard JCp-1 est de 0,2‰ (2 σ) pour une teneur en bore égale à 200 ppb en milieu nitrique 0,05N. La contribution du blanc a systématiquement été inférieure à 0,5 % après environ 3 minutes de rinçage à l' HNO_3 0,05N. La reproductibilité externe est similaire à celle obtenue dans des études précédentes (Foster, 2008 ; Douville et al., 2010 ; Foster et al., 2010, 2013 ; Louvat et al., 2011). La moyenne du standard interne NASS2 est de $39,7 \pm 0,2$ ‰ (n = 15) qui est proche des valeurs obtenues dans ce travail

pour l'eau de mer ou celles récemment publiées (Foster et al., 2010, 2013).

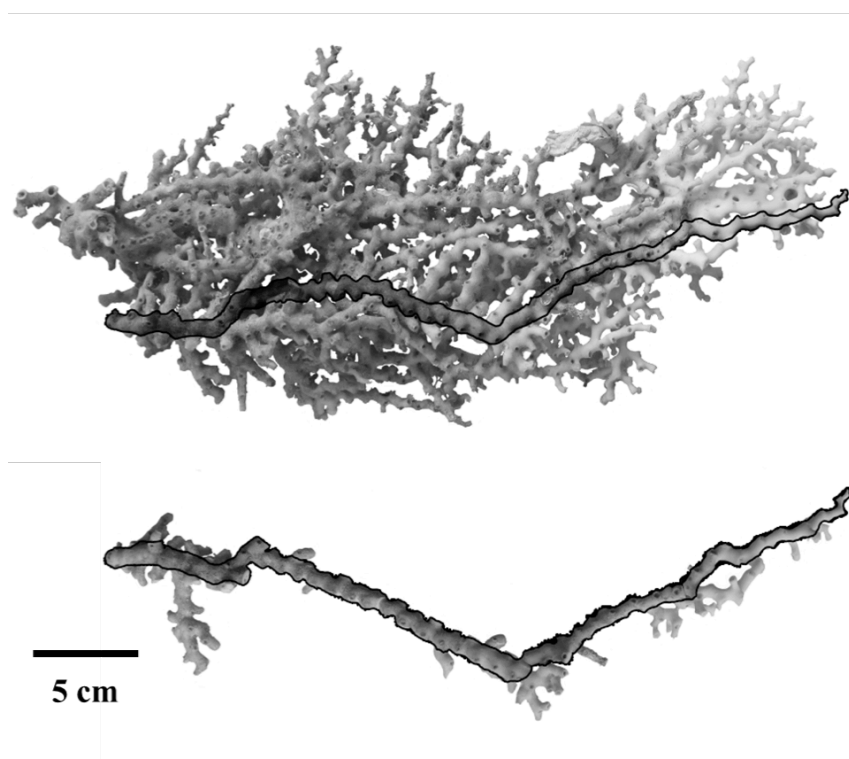


Figure 59 : Echantillon de *Madrepora oculata* prélevé en mer de Norvège. Cet échantillon a été étudié dans le cadre de ce travail doctoral pour reconstruire la variabilité passée du pH de l'eau de mer à partir de la composition isotopique du bore.

⁸ Chimie réalisée par L. Bordier (LSCE)

⁹ Mesures réalisées par E. Douville (LSCE) avec la collaboration de P. Louvat (IPGP)

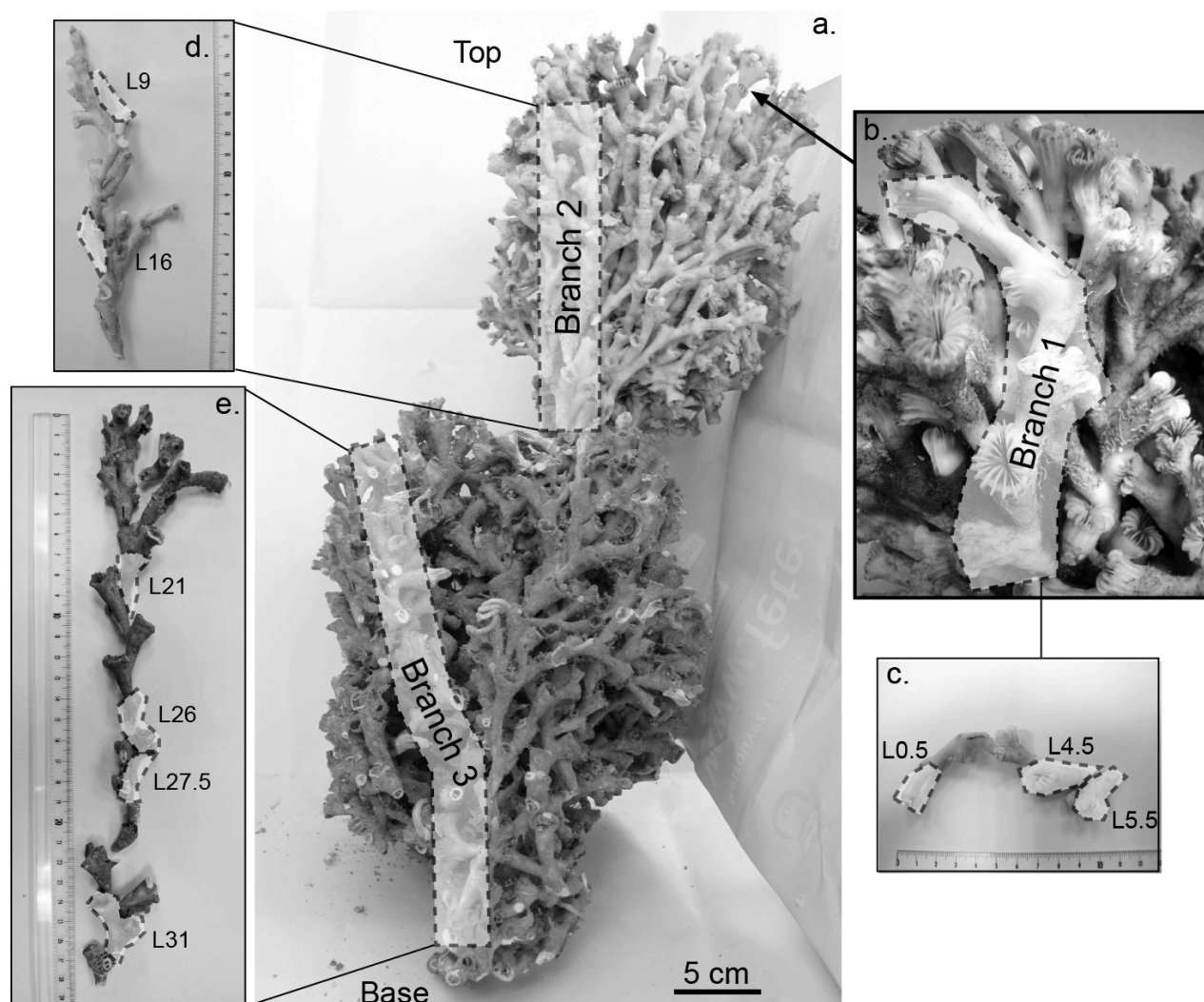


Figure 60 : Echantillon de *Lophelia pertusa* (en bas) prélevé en mer de Norvège. Cet échantillon a été étudié dans le cadre de ce travail doctoral pour reconstruire la variabilité passée du pH de l'eau de mer à partir de la composition isotopique du bore (Sabatier et al., 2012).

L'analyse des isotopes stables du carbone et de l'oxygène

Le long de chaque branche analysée, des mesures des isotopes stables $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ ont été réalisées à l'échelle macroscopique ou « *bulk* » (avec 80 à 100 μg de carbonate).

Pour l'échantillon *Madrepora oculata*, les isotopes du carbone et de l'oxygène ont été mesurés au LSCE avec un spectromètre de masse Optima VG à bain acide à 90°C (Blamart et al.,

2005 ; Lutringer-Paquet, 2005 ; Juillet-Leclerc et al., 2009, 2010)¹⁰. Dans le but d'étudier la variabilité interne de la composition isotopique en carbone et en oxygène sur un échantillon, les mesures ont été répétées ($n = 1$ à 40). Pour l'échantillon *Lophelia pertusa*, les mesures ont été faites au Département de Géologie de l'Université de Erlangen, Allemagne, en double, par un spectromètre de masse Finnigan MAT-252¹¹ (López Correa et al., 2010).

L'incertitude des rapports isotopiques mesurés est de l'ordre de $\pm 0,05$ ‰ (VPDB) pour $\delta^{13}\text{C}$ et de $\pm 0,07$ ‰ (VPDB) pour $\delta^{18}\text{O}$ sur les deux appareils (Lutringer-Paquet, 2005). Cependant, la grande variabilité retrouvée au sein d'un même échantillon nous oblige à considérer une erreur, inhérente aux échantillons supérieure à l'erreur machine. L'erreur estimée pour l'échantillon *Madrepora oculata* est de 0,52 ‰ pour $\delta^{18}\text{O}$ (VPDB) et 0,88 ‰ pour $\delta^{13}\text{C}$ (VPDB). Pour *Lophelia pertusa*, l'erreur associée, probablement à cause d'un nombre inférieur de mesures par échantillon, est moins importante, 0,47 ‰ pour $\delta^{18}\text{O}$ (VPDB) et 0,24 ‰ pour $\delta^{13}\text{C}$ (VPDB) (pour plus de détails se reporter à la Section 3.5.2 en page 182).

3.3 Présentation de la technique de reconstitution du pH par les isotopes du bore

3.3.1 Le potentiel des isotopes du bore en tant que traceur géochimique du pH de l'eau de mer

Le fractionnement des isotopes du bore en solution résulte de la différence d'intégration des isotopes ^{10}B et ^{11}B au sein des espèces sous forme d'acide borique ($\text{B}(\text{OH})_3$) (B3) et d'anion borate ($\text{B}(\text{OH})_4^-$) (B4). C'est la spéciation acido-basique et le fractionnement isotopique qui va donc déterminer la variation de la composition isotopique de chaque espèce avec le pH de la solution.

Dissout, B3 possède une géométrie moléculaire trigonale plane, alors que B4 est caractérisé par une conformation tétraédrique. Il existe une incorporation préférentielle du ^{11}B dans B3 et du ^{10}B dans B4. Il se crée ainsi un équilibre chimique qui va régir la distribution des espèces et des isotopes du bore et qui sera déterminé par la constante de fractionnement isotopique du bore ($\alpha_{\text{B3-B4}}$) (Figure 61).

¹⁰ Mesures réalisées par F. Manssouri sous la responsabilité de D. Blamart (LSCE)

¹¹ Mesures réalisées par M. López Correa (Université de Erlangen, Allemagne)

3. Influence de l'effet vital des coraux profonds sur la reconstitution du pH de l'eau de mer

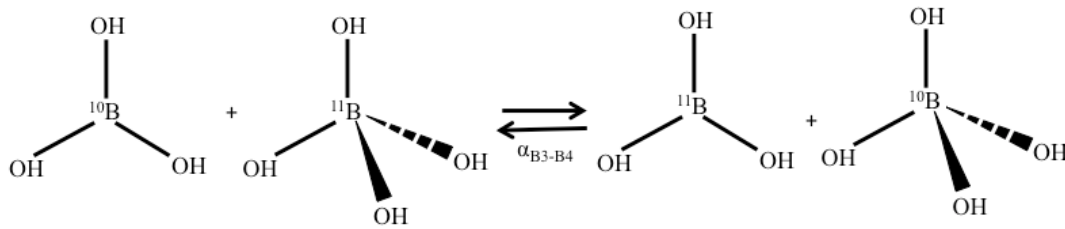


Figure 61 : Equilibre chimique entre les deux espèces de bore en solution, l'acide borique ($B(OH)_3$) (B3) et l'anion borate ($B(OH)_4^-$) (B4) et les deux isotopes stables du bore (^{10}B et ^{11}B). Les configurations géométriques des deux espèces sont différentes ce qui leur procure des propriétés chimiques différentes. L'équilibre isotopique est déterminé par une constante d'équilibre, qui est le facteur de fractionnement isotopique entre les deux espèces (α_{B3-B4}), qui dépend de la température.

Le fractionnement isotopique entre l'acide borique et l'anion borate exprime la différence des énergies de vibration et de géométries moléculaires entre ces deux espèces chimiques (Figure 61). La valeur précise du coefficient de fractionnement isotopique est mal contrainte. En effet, deux valeurs ont été jusqu'à présent proposées :

- la première, $\alpha_{B3-B4} \geq 1,019$ (Gaillardet et Allègre, 1995 ; Hemming et al., 1995 ; Sanyal et al., 1996, 2000 ; Palmer and Pearson, 2003 ; Hönlisch et al., 2004, 2007 ; Sánchez-Valle et al., 2005 ; Xiao et al., 2006) ;
- la deuxième, $\alpha_{B3-B4} \geq 1,027$ (Lécuyer et al., 2002 ; Pagani et al., 2005 ; Zeebe, 2005 ; Foster, 2008), a été proposée par Klochko et al. (2006).

A partir des fractions relatives de B3 et B4 (f_3 et f_4 respectivement) le rapport R4 s'exprime en fonction du coefficient de fractionnement isotopique. Pour rappel, les proportions relatives de B3 (f_3) et B4 (f_4) des espèces sont calculées en fonction du pH et de la constante de dissociation du bore dans la solution (pK_B) :

$$f_3 = \frac{[B(OH)_3]}{[B_T]} = \frac{1}{1 + 10^{(pH - pK_b)}} \quad \text{Équation 18}$$

$$f_4 = \frac{[B(OH)_4^-]}{[B_T]} = \frac{10^{(pH - pK_b)}}{1 + 10^{(pH - pK_b)}} \quad \text{Équation 19}$$

où B_T correspond à la concentration totale de bore dans la solution.

3. Influence de l'effet vital des coraux profonds sur la reconstitution du pH de l'eau de mer

Le bilan de masse du bore (voir la Section 1.4 en page 60) est déterminé par les fractions relatives de B3 et B4 qui permet de calculer le rapport R entre les deux espèces du bore dans la solution.

$$R_{\text{solution}} = R_3 f_3 + R_4 f_4 \quad \text{Équation 20}$$

où R_3 et R_4 correspondent au rapport de masse de B3 et B4 respectivement. Pour le milieu marin, le rapport entre les espèces B3 et B4 dans l'eau de mer (R_{EDM}) sera donné par la relation suivante :

$$R_{\text{EDM}} = \left(\frac{R_4}{\alpha_{B3-B4}} \right) f_3 + R_4 f_4 \quad \text{Équation 21}$$

$$R_4 = \frac{\alpha_{R_{\text{EDM}}} [1 + 10^{(\text{pH} - \text{pK}_b)}]}{1 + \alpha_{10^{(\text{pH} - \text{pK}_b)}}} \quad \text{Équation 22}$$

Le pH de l'eau de mer peut ainsi être relié à la composition isotopique de l'eau de mer ($\delta^{11}\text{B}_{\text{EDM}}$) et de B4 connaissant la constante d'équilibre K_B dans l'eau de mer :

$$\delta^{11}\text{B}_4 = \frac{\alpha(\delta^{11}\text{B}_{\text{EDM}} + 10^3) [1 + 10^{(\text{pH} - \text{pK}_B)}]}{1 + \alpha_{10^{(\text{pH} - \text{pK}_B)}}} - 1000 \quad \text{Équation 23}$$

Si tout le bore incorporé dans le carbonate se trouve sous la forme B4, le $\delta^{11}\text{B}$ du carbonate sera alors équivalent au $\delta^{11}\text{B}_4$ (Hemming and Hanson, 1992; Zeebe, 2005). Le $\delta^{11}\text{B}_4$, donc le $\delta^{11}\text{B}$ du carbonate, est un traceur géochimique du pH car lors de son incorporation dans le squelette corallien, le rapport isotopique $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ sera propre à la spéciation déterminée par l'eau de mer. On peut donc calculer le pH de l'eau de mer par la formule suivante :

$$\text{pH} = \text{pK}_B - \log_{10} \left(\frac{(\delta^{11}\text{B}_{\text{EDM}} - \delta^{11}\text{B}_{\text{carbonate}})}{\delta^{11}\text{B}_{\text{EDM}} - (\alpha_{B3-B4} * \delta^{11}\text{B}_{\text{carbonate}}) - 1000 * (\alpha_{B3-B4} - 1)} \right) \quad \text{Équation 12}$$

où $\delta^{11}\text{B}_{\text{EDM}}$ correspond à la valeur isotopique en bore de l'eau de mer, $\delta^{11}\text{B}_{\text{carbonate}}$ à celle mesurée dans le carbonate biogénique et α_{B3-B4} au coefficient de fractionnement isotopique entre B3 et B4. Cependant, le pH ainsi reconstitué n'est pas celui de l'eau de mer mais celui du pH directement mesuré à proximité du carbonate biogénique, en supposant que la valeur mesurée est liée au pH de l'eau de mer. Sous cette condition, il est alors possible d'obtenir des enregistrements de pH pendant des périodes passées. Néanmoins, comme nous l'expliquerons dans les chapitres suivants, d'autres facteurs sont susceptibles de perturber cet indicateur, comme la température, la salinité, la quantité relative des anions borate dans l'eau de mer, ou des contrôles biologiques.

La technique de reconstitutions du pH de l'eau de mer repose sur une hypothèse majeure : seuls les anions borates sont incorporés dans le squelette corallien. De cette façon, le pH peut être directement calculé par l'équation 18 comme une fonction simple de chimie inorganique des carbonates marins. Ceci semble être vrai, car les valeurs isotopiques du bore dans les carbonates marins se répartissent sur une gamme de valeurs allant de ~15 ‰ à ~30 ‰ et se situent aux alentours de la courbe de fractionnement isotopique de B(OH)_4^- en fonction du pH (Figure 62). Les valeurs élevées de $\delta^{11}\text{B}$ pour certains carbonates pourraient être expliquées par la présence de B(OH)_3 (Rollion-Bard et al., 2011).

La technique de reconstitution du pH de l'eau de mer à partir des isotopes du bore a déjà été employée pour des coraux tropicaux (Pelejero et al., 2005 ; Liu et al., 2009 ; Wei et al., 2009 ; Douville et al., 2010 ; Shinjo et al., 2013). Ces reconstitutions ont été réalisées à partir de cultures dans des conditions de pH et de température constantes et contrôlées qui permettent de relier directement le pH connu de l'eau de l'aquarium au pH mesuré (Pelejero et al., 2005 ; Liu et al., 2009 ; Wei et al., 2009 ; Douville et al., 2010 ; Shinjo et al., 2013).

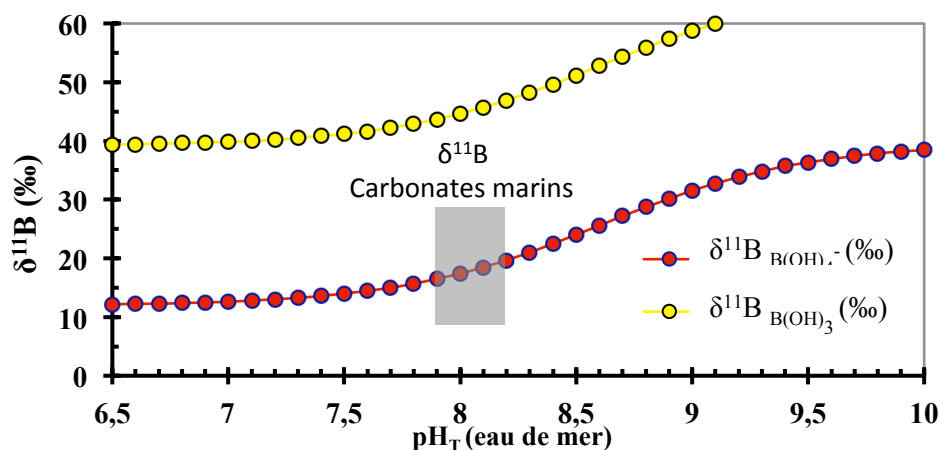


Figure 62 : Distribution des deux isotopes du bore (^{10}B et ^{11}B) en fonction du pH avec le facteur de fractionnement isotopique $\alpha_{\text{B3-B4}} = 1,027$ (Klochko et al., 2006). La plupart des valeurs d'isotopie du bore ($\delta^{11}\text{B}$) mesurées sur des carbonates biogéniques, dont les coraux profonds (rectangle gris) laissent supposer que le bore est de préférence incorporé dans le squelette carbonaté sous forme d'anion borate (e.g. Vengosh et al., 1991 ; Hemming and Hanson, 1992 ; Hönisch et al., 2007 ; Trotter et al., 2011).

3.3.2 Influence de la température dans le calcul du pH de l'eau de mer par les isotopes du bore

Les paramètres influencés par la température

Pour prendre en compte l'effet de la température dans le calcul du pH de l'eau de mer par les isotopes du bore selon l'équation 12, il est indispensable de reconstruire parallèlement la température de l'eau de mer afin d'établir précisément la constante d'équilibre pK_B des espèces B3 et B4 dans l'eau de mer. Le pK_B est une fonction de la température, de la salinité et de la profondeur (Équation 24) :

$$pK_B = f(T, S, P) \quad \text{Équation 24}$$

Aussi, le coefficient de fractionnement isotopique est susceptible d'être influencé par la température (Allègre, 2005), mais dans les gammes de températures utilisées pour la reconstitution des coraux, cet effet est négligeable (Klochko et al., 2006).

De nombreux efforts ont été réalisés dans le but de reconstituer la température de l'eau de mer à partir de traceurs dans le squelette corallien. Les traceurs couramment utilisés sont le $\delta^{18}\text{O}$ (Tudhope et al., 2001), le rapport Sr/Ca (Gagan, 1998) et moins fréquemment le U/Ca (Min et al., 1995). Le $\delta^{18}\text{O}$ du corail est une fonction du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SW}}$), qui est corrélé régionalement à la salinité. C'est ainsi que le couple $\delta^{18}\text{O}$ et Sr/Ca sont des traceurs utilisés pour reconstituer température et salinité (Ren et al., 2003). Même si le rapport U/Ca semble bien corrélé avec la température de surface, il semble que celui-ci est aussi influencé par les variations de pH de l'eau de mer (Min et al., 1995). Finalement, le rapport Sr/Ca pourrait être un bon candidat, mais le Sr/Ca dans l'eau de mer peut varier au cours du temps (de Villiers, 1999). Actuellement, le rapport de concentration Li/Mg mesuré dans les carbonates de coraux et de foraminifères est un outil prometteur pour reconstituer la température de l'eau de mer (Case et al., 2010 ; Hathorne et al., 2013b ; Raddatz et al., 2013b ; Montagna et al., 2014).

Lors du calcul du pH par les isotopes du bore des coraux de la mer de Norvège, ICE-CTD, BOBECO et les coraux fossiles prélevés en Méditerranée (Section 4.3, page 259), l'influence de la température a été corrigée à partir du rapport élémentaire Li/Mg (mmol.mol^{-1}) déterminé par ICP-QMS (Montagna et al., 2014).

La reconstitution de la température par le rapport de concentrations Li/Mg

Une forte dépendance du rapport Li/Mg à la température est apparue d'abord sur des coraux tropicaux *Porites* (Marriott et al., 2004) puis ensuite sur des foraminifères (Bryan and Marchitto, 2008). La sensibilité du rapport Li/Ca à la température est bien plus importante que la

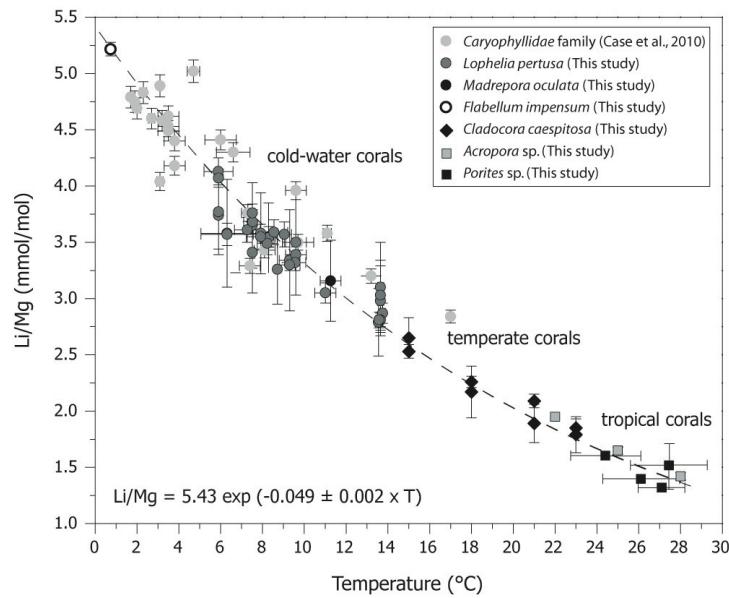


Figure 63 : Calibration du rapport molaire Li/Mg avec la température de l'eau de mer (Montagna et al., 2014). Tous les coraux, quelle que soit la température de l'eau de mer semblent s'aligner sur une relation exponentielle $\text{Li/Mg (mmol/mol)} = 5.43 e^{(-0.049 \pm 0.002 T)}$. Ces données ont été obtenues par ablation laser sur fibres et par la mesure classique en solution par ICP-QMS (Montagna et al., 2014).

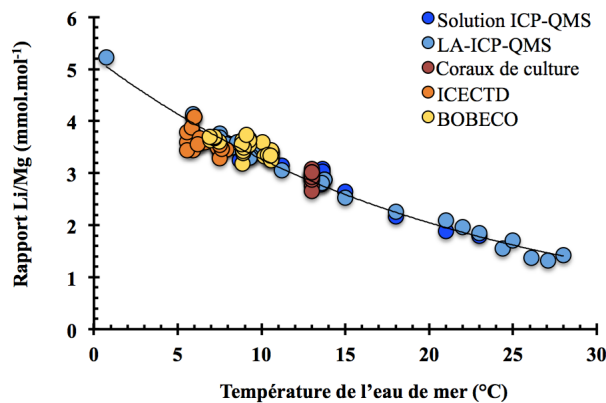


Figure 64 : Rapport Li/Mg des échantillons de *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* en fonction de la température de l'eau de mer. Les points bleus correspondent aux échantillons de la courbe de calibration récemment proposée et utilisée pour cette étude doctorale (Montagna et al., 2014). L'incertitude du rapport Li/Mg est de 3,2 %.

sensibilité du $\delta^{18}\text{O}$, de U/Ca et du Sr/Ca, bien que les concentrations de Li dans le squelette soient très faibles. Par ailleurs, le rapport Mg/Ca a été également utilisé comme traceur de la température essentiellement sur des foraminifères. Quant aux coraux, les résultats et les corrélations entre Mg/Ca et la température de l'eau mer sont peu satisfaisantes (Corrège, 2006). Cependant, la corrélation entre Li/Mg et la température est notablement améliorée par rapport à Mg/Ca chez les foraminifères benthiques à squelette aragonitique (Bryan and Marchitto, 2008). Cette relation avec la température a été également observée pour les coraux profonds, notamment pour *Lophelia pertusa* (Case et al., 2010 ; Raddatz et al., 2013b) et les genres *Desmophyllum*, *Balanophyllia*, *Caryophyllia*, *Enallopsammia*, *Flabellum* et *Trochocyathus* (Case et al., 2010).

Des variations des rapports Li/Ca et Mg/Ca internes au squelette ont été mesurées chez les coraux profonds par ablation laser (Case et al., 2010 ; Raddatz et al., 2013b ; Montagna et al., 2014) et par SIMS (Meibom et Rollion-Bard, 2009), qui reflètent l'hétérogénéité géochimique du carbonate. La meilleure représentation de la relation température dérivée du Li/Mg avec la température de l'eau de mer sur une gamme de 2 à 28°C semble être une relation exponentielle (Montagna et al., 2014) (Figure 63). Cette équation permet de reconstituer des températures à une précision de $\pm 0,08^\circ\text{C}$. Les températures reconstituées par le rapport Li/Mg des échantillons de culture, BOBECO et ICE-CTD sont en accord avec les données publiées dans la littérature (Montagna et al., 2014) (Figure 64).

3.3.3 Conséquences des effets vitaux sur la mesure du bore du carbonate des coraux

La calcite inorganique précipitée dans des conditions de température et pH contrôlées met en évidence un fractionnement isotopique du bore (Sanyal et al., 2000) qui dépend du pH. Cette dépendance existe également dans le cas des coraux tropicaux à zooxanthelles *Porites cylindrica*, *Acropora nobilis* (Hönisch et al., 2004), *Acropora* (Reynaud et al., 2004), *Porites sp.* et *Stylophora pistillata* (Krief et al., 2010) (Figure 65 et Tableau 5). Des calibrations du $\delta^{11}\text{B}$ en fonction du pH de l'eau de mer ont aussi été estimées pour certaines espèces de foraminifères : *Orbulina universa* (Hönisch et al., 2003; Sanyal et al., 1996), *Globigerina bulloides* (Hönisch et al., 2003), *Globigerinoides sacculifer*, (Sanyal et al., 1996, 2001) et *Amphistegina lobifera* (Rollion-Bard and Erez, 2010) (Figure 65). Toutes ces espèces de coraux et de foraminifères montrent la présence d'effets vitaux (anomalies isotopiques présentées par le carbonate biogénique comparé au carbonate inorganique), ce qui souligne l'importance primordiale de l'activité physiologique (Sanyal et al., 1996, 2001 ; Hönisch et al., 2003, 2004 ; Blamart et al., 2007 ; Dissard et al., 2012), et de la croissance du corail (Krief et al., 2010), surimposée aux

effets des facteurs physicochimiques comme la température de l'eau (Reynaud et al., 2004 ; Dissard et al., 2012).

Dans le cas de coraux profonds, le peu d'études aujourd'hui disponibles (Blamart et al., 2007 ; Rollion-Bard et al., 2011 ; Trotter et al., 2011 ; Anagnostou et al., 2012 ; McCulloch et al., 2012a) se limite à établir la relation entre le pH de l'eau de mer et les isotopes du bore, mais n'étudie pas l'influence de paramètres biologiques tels que la croissance du corail ou sa nutrition. L'espèce *Desmophyllum dianthus* (Anagnostou et al., 2012; McCulloch et al., 2012a) montre une variabilité de la composition isotopique du bore en fonction du pH de l'eau de mer, ce qui fait de $\delta^{11}\text{B}$ un outil potentiel pour reconstituer la variabilité passée du pH de l'eau de mer. C'est aussi le cas de *Cladocora caespitosa* (Figure 65) qui croît dans des habitats de températures plus élevées (jusqu'à 24°C, Trotter et al., 2011) que celles des coraux typiques profonds (Roberts et al., 2006) et de très faibles profondeurs allant jusqu'à la zone photique (Trotter et al., 2011). Un faible nombre d'échantillons de *Lophelia pertusa* semblent indiquer une réponse du $\delta^{11}\text{B}$ avec le pH de l'eau de mer (McCulloch et al., 2012a). Cependant, l'intervalle de pH d'eau de mer que couvre actuellement cette calibration ne permet pas de conclure de façon satisfaisante sur la possibilité d'envisager cette espèce comme un outil fiable (McCulloch et al., 2012a) (Figure 65).

Il convient de remarquer que les valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ mesurées sur des coraux profonds sont plus élevées et variables que celles obtenues pour des coraux tropicaux, des foraminifères ou de la calcite inorganique (Sanyal et al., 2000) (Figure 65 et Tableau 5). Ceci pourrait signifier que les facteurs physicochimiques et biologiques qui influencent la bioprécipitation sont différents. Néanmoins, chaque espèce de corail tropical et profond répond de façon spécifique aux variations de pH de l'eau de mer. Pour cette raison, des études préalables sur des individus de l'espèce étudiée sont essentielles pour connaître leur réponse de $\delta^{11}\text{B}$ aux variations de pH de l'eau de mer, afin d'estimer l'effet vital propre à chaque espèce (Pagani et al., 2005; Hönisch et al., 2007).

D'autres facteurs sont susceptibles de provoquer des effets vitaux: les variations causées par des modifications physiologiques propres comme des mutations génétiques, des capacités d'adaptation ou des facteurs externes comme les changements d'éléments nutritifs dus à la courantologie, les changements de vitesse de calcification causés par la température.

3.3.4 Interprétation de l'effet vital : les méthodes de calcul du pH de l'eau de mer à partir des isotopes du bore

La méthode de l'effet vital constant (Hönisch et al., 2007)

La première technique de reconstitution du pH de l'eau de mer est expérimentale et a été présentée par Hönisch et al. (2007). En effet, des expériences de culture dans des conditions contrôlées sur des coraux et des foraminifères semblent indiquer que les organismes incorporent plus de ^{11}B lorsque le pH est élevé (Figures 65 et 66). Les relations $\delta^{11}\text{B}$ -pH de l'eau de mer sont exponentielles (Hönisch et al., 2007) (Figures 65 et 66). Selon Hönisch et al. (2007), l'équation de cette relation exponentielle permet d'obtenir un facteur de fractionnement isotopique expérimental ($\alpha_{\text{spécifique}}$). Ce facteur $\alpha_{\text{spécifique}}$ permet alors le calcul du pH correspondant à chaque valeur de $\delta^{11}\text{B}_{\text{carbonate}}$ (Équation 25) :

$$pH = pK_B - \log_{10} \left(- \frac{\delta^{11}\text{B}_{\text{EDM}} - \delta^{11}\text{B}_{\text{carbonate}}}{\delta^{11}\text{B}_{\text{EDM}} - (\alpha_{\text{spécifique}} * \delta^{11}\text{B}_{\text{carbonate}}) - 1000 * (\alpha_{\text{spécifique}} - 1)} \right) \quad \text{Équation 25}$$

où $\delta^{11}\text{B}_{\text{EDM}}$ correspond à la valeur $\delta^{11}\text{B}$ de l'eau de mer, $\delta^{11}\text{B}_{\text{carbonate}}$ à la valeur $\delta^{11}\text{B}$ mesurée au sein du carbonate.

Les isotopes du bore chez les espèces *Porites cylindrica* (Hönisch et al., 2004), *Acropora nobilis* (Hönisch et al., 2004), *Acropora* sp. (Reynaud et al., 2004), *G. sacculifer* (Sanyal et al., 2001); *O. universa* (Hönisch et al., 2003) et la calcite inorganique (Sanyal et al., 2000) semblent répondre à un fractionnement isotopique qui est proche du fractionnement isotopique théorique du bore régi par le coefficient de fractionnement isotopique $\alpha_{\text{B3-B4}} = 1,019$ (Kakihana et al., 1977). Ce coefficient, obtenu à partir de calculs théoriques à 25°C (Kakihana et al., 1977), a été redéfini par des calibrations expérimentales à la valeur $\alpha_{\text{B3-B4}} \approx 1,020$ (Hönisch et al., 2007) (Figure 65). Très proche de la valeur calculée de Kakihana et al. (1977), cette valeur a été conventionnellement utilisée lors des reconstitutions du pH de l'eau de mer (Pearson, 1999 ; Pearson et Palmer, 2000 ; Palmer et Pearson, 2003 ; Pelejero et al., 2005 ; Wei et al., 2009 ; Hönisch et al., 2009 ; Liu et al., 2009 ; Douville et al., 2010). Cependant, de nouvelles études réalisées à partir des calculs publiés par Kakihana et al. (1977), en utilisant d'autres méthodes de calculs théoriques et des études des fréquences de vibration, suggèrent plutôt une valeur comprise entre $\sim 1,020$ et $\sim 1,050$ (Zeebe, 2005) ou une gamme de valeurs comprise entre 1,0260 et 1,0267 (Oi et Yanase, 2001 ; Liu et Tossell, 2005).

3. Influence de l'effet vital des coraux profonds sur la reconstitution du pH de l'eau de mer

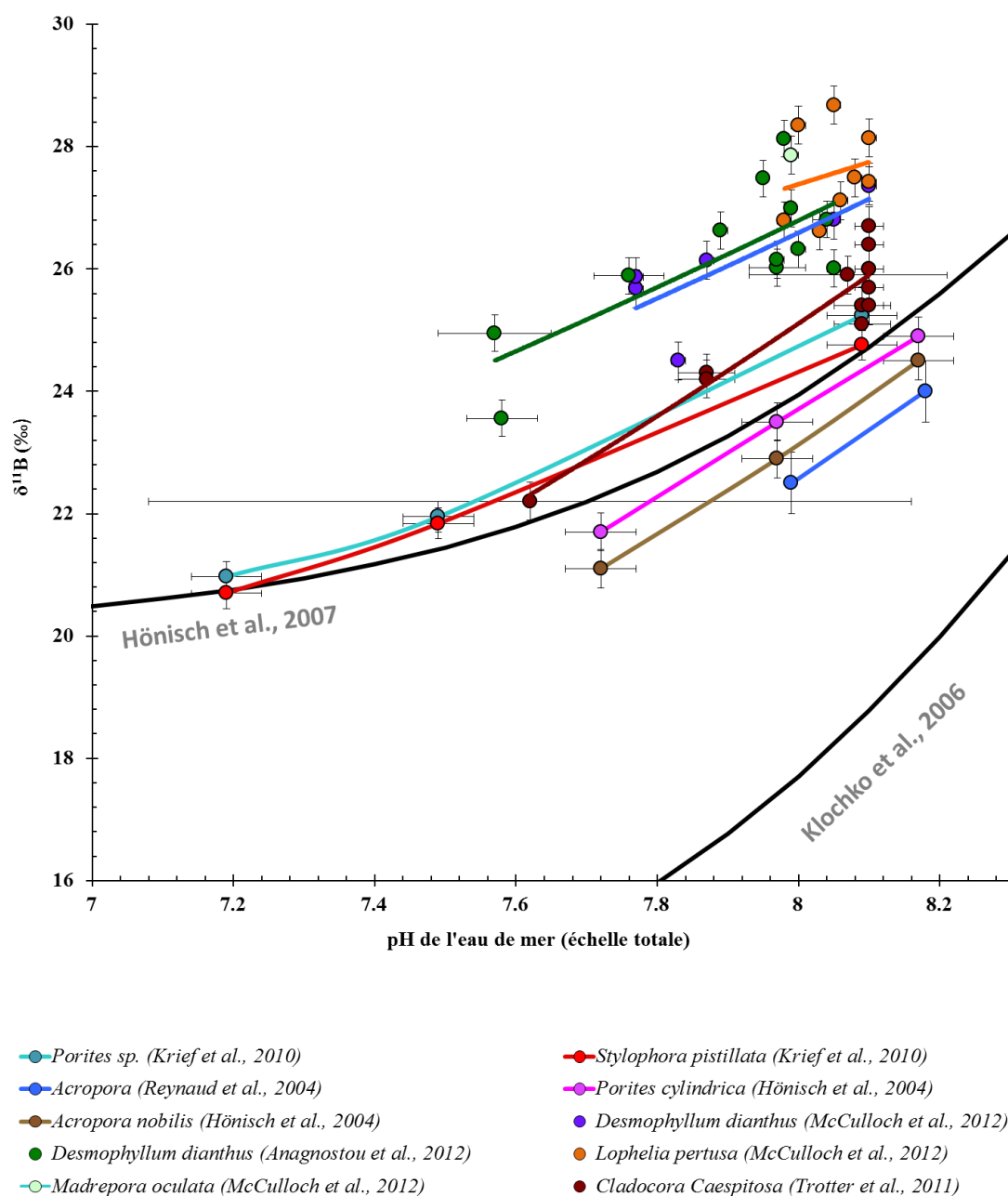


Figure 65 : Courbes de calibration de coraux tropicaux et coraux profonds montrant la relation entre les isotopes du bore et le pH de l'eau de mer (Hönisch et al., 2004, 2007 ; Reynaud et al., 2004 ; Krief et al., 2010 ; Trotter et al., 2011 ; Anagnostou et al., 2012 ; McCulloch et al., 2012a). Les coraux *Porites* sp., *Porites cylindrica*, *Acropora*, *Acropora nobilis* ont été cultivés à 25°C. La température des échantillons de *Cladocora caespitosa* oscille entre 12,6 et 20,7°C (Trotter et al., 2011). Les courbes grises correspondent aux courbes de fractionnement isotopique de l'anion borate en utilisant les coefficients de fractionnement isotopiques $\alpha_{\text{B}_3\text{-B}_4} = 1,027$ (Klochko et al., 2006) et $\alpha_{\text{B}_3\text{-B}_4} = 1,020$ (Hönisch et al., 2007).

3. Influence de l'effet vital des coraux profonds sur la reconstitution du pH de l'eau de mer

Tableau 5 : Récapitulation des valeurs de calibration $\delta^{11}\text{B}$ (‰)-pH de l'eau de mer dans la littérature. Les espèces *Acropora*, *Acropora nobilis*, *Porites cylindrica*, *Porites sp.*, *Stylophora pistillata* sont des coraux tropicaux à zooxanthelles (rouge).

L'espèce *Cladocora caespitosa* est une espèce qui ne possède pas de zooxanthelles, qui vit à des températures tempérées et à des faibles profondeurs (orange). Les espèces *Desmophyllum dianthus*, *Lophelia pertusa* et *Madrepora oculata* sont des coraux profonds (bleu). Les reproductibilités externe et interne sont répertoriées pour les valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ (‰). La reproductibilité externe correspond à l'écart type (2σ) de mesures répétées de standards internes. La reproductibilité interne est donnée par des répliques de mesure d'un échantillon sous la forme d'écart type (2σ), et deux fois l'erreur standard par rapport à la moyenne ($2 \text{ SEM} = 2\sigma/\sqrt{n}$, n = nombre de répliques de mesure). Le pH de l'eau de mer ($\text{pH}_{\text{EDM(T)}}$) est mesuré à l'échelle totale. Le pH biologique (pH_{bio}) est calculé à partir de l'équation 18 en utilisant le coefficient de fractionnement isotopique $\alpha_{\text{B3-B4}} = 1,0272$ (Klochko et al., 2006). Ce $\text{pH}_{\text{biologique}}$ correspondrait au pH interne régulé par le corail pour permettre la précipitation de CaCO_3 au sein de son espace de calcification. Finalement, le ΔpH correspondant à la différence entre le pH biologique et le pH de l'eau de mer (Trotter et al., 2011 ; McCulloch et al., 2012a) devient la variable étudiée.

| Espèce | $\delta^{11}\text{B}$ (‰) | Externe | Interne | | $\text{pH}_{\text{EDM(T)}}$ | | pH_{bio} | ΔpH | |
|---|------------------------------|-----------------------------|---------|-----------|-----------------------------|-------|--------------------------|-------------------|-------|
| | | Ecart type (2σ) | \pm | Type | | \pm | | | \pm |
| <i>Acropora nobilis</i> (Hönisch et al., 2004) | 21,10 | 0,31 | - | - | 7,72 | 0,05 | 8,28 | 0,56 | |
| | 22,90 | 0,31 | - | - | 7,97 | 0,05 | 8,40 | 0,43 | |
| | 24,50 | 0,31 | - | - | 8,17 | 0,05 | 8,51 | 0,34 | |
| <i>Porites cylindrica</i> (Hönisch et al., 2004) | 21,70 | 0,31 | - | - | 7,72 | 0,05 | 8,32 | 0,60 | |
| | 23,50 | 0,31 | - | - | 7,97 | 0,05 | 8,44 | 0,47 | |
| | 24,90 | 0,31 | - | - | 8,17 | 0,05 | 8,53 | 0,36 | |
| <i>Acropora</i> (Reynaud et al., 2004) | 24,00 | 0,50 | 0,40 | 2 SEM | 8,18 | - | 8,50 | 0,32 | |
| | 22,50 | 0,50 | 0,20 | 2 SEM | 7,99 | - | 8,40 | 0,41 | |
| <i>Porites sp.</i> (Krief et al., 2010) | 25,24 | 0,25 | 0,40 | 2σ | 8,09 | 0,05 | 8,55 | 0,46 | |
| | 21,95 | 0,25 | 0,08 | 2σ | 7,49 | 0,05 | 8,33 | 0,84 | |
| | 20,97 | 0,25 | 0,80 | 2σ | 7,19 | 0,05 | 8,27 | 1,08 | |
| <i>Stylophora pistillata</i> (Krief et al., 2010) | 24,76 | 0,25 | 0,26 | 2σ | 8,09 | 0,05 | 8,52 | 0,43 | |
| | 21,84 | 0,25 | 0,80 | 2σ | 7,49 | 0,05 | 8,33 | 0,84 | |
| | 20,70 | 0,25 | 0,38 | 2σ | 7,19 | 0,05 | 8,25 | 1,06 | |
| <i>Cladocora caespitosa</i> (Trotter et al., 2011) | 26,00 | 0,31 | 0,03 | 2 SEM | 8,10 | 0,02 | 8,66 | 0,56 | |
| | 25,40 | 0,31 | 0,03 | 2 SEM | 8,10 | 0,02 | 8,62 | 0,52 | |
| | 25,70 | 0,31 | - | - | 8,10 | 0,02 | 8,64 | 0,54 | |
| | 26,70 | 0,31 | 0,03 | 2 SEM | 8,10 | 0,02 | 8,72 | 0,62 | |
| | 26,00 | 0,31 | 0,04 | 2 SEM | 8,10 | 0,02 | 8,68 | 0,58 | |
| | 26,40 | 0,31 | - | - | 8,10 | 0,02 | 8,70 | 0,60 | |
| | 25,90 | 0,31 | 0,03 | 2 SEM | 8,07 | 0,14 | 8,66 | 0,59 | |
| | 22,20 | 0,31 | 0,05 | 2 SEM | 7,62 | 0,54 | 8,42 | 0,80 | |
| | 25,10 | 0,31 | 0,04 | 2 SEM | 8,09 | 0,04 | 8,66 | 0,57 | |
| | 25,40 | 0,31 | 0,04 | 2 SEM | 8,09 | 0,04 | 8,67 | 0,58 | |
| | 24,30 | 0,31 | 0,02 | 2 SEM | 7,87 | 0,04 | 8,60 | 0,73 | |
| | 24,20 | 0,31 | 0,05 | 2 SEM | 7,87 | 0,04 | 8,60 | 0,73 | |

3. Influence de l'effet vital des coraux profonds sur la reconstitution du pH de l'eau de mer

| | | | | | | | | | |
|---|-------|------|------|------------|------|------|------|------|------|
| <i>Desmophyllum dianthus</i> (McCulloch et al., 2012a) | 25,68 | 0,31 | 0,07 | 2 SEM | 7,77 | 0,01 | 8,66 | 0,89 | |
| | 25,87 | 0,31 | 0,03 | 2 SEM | 7,77 | 0,01 | 8,67 | 0,90 | |
| | 24,50 | 0,31 | 0,06 | 2 SEM | 7,83 | 0,01 | 8,71 | 0,88 | |
| | 26,14 | 0,31 | 0,08 | 2 SEM | 7,87 | 0,01 | 8,83 | 0,96 | |
| | 26,80 | 0,31 | 0,03 | 2 SEM | 8,05 | 0,01 | 8,74 | 0,69 | |
| | 27,36 | 0,31 | 0,05 | 2 SEM | 8,10 | 0,01 | 8,79 | 0,69 | |
| <i>Desmophyllum dianthus</i> (Anagnostou et al., 2012) | 24,95 | 0,30 | 0,24 | 2 σ | 7,57 | 0,08 | 8,76 | 1,19 | |
| | 23,56 | 0,30 | 0,01 | 2 σ | 7,58 | 0,05 | 8,69 | 1,11 | |
| | 25,89 | 0,30 | 0,00 | 2 σ | 7,76 | 0,05 | 8,81 | 1,05 | |
| | 26,63 | 0,30 | 0,09 | 2 σ | 7,89 | 0,01 | 8,92 | 1,03 | |
| | 27,48 | 0,30 | 0,24 | 2 σ | 7,95 | 0,00 | 8,90 | 0,95 | |
| | 26,02 | 0,30 | 0,02 | 2 σ | 7,97 | 0,04 | 8,82 | 0,85 | 0,08 |
| | 26,15 | 0,30 | 0,02 | 2 σ | 7,97 | 0,01 | 8,76 | 0,79 | 0,05 |
| <i>Desmophyllum dianthus</i> (Anagnostou et al., 2012) | 28,13 | 0,30 | 0,15 | 2 σ | 7,98 | 0,01 | 8,88 | 0,90 | 0,05 |
| | 26,99 | 0,30 | 0,05 | 2 σ | 7,99 | 0,00 | 8,85 | 0,86 | 0,01 |
| | 26,32 | 0,30 | 0,09 | 2 σ | 8,00 | 0,01 | 8,83 | 0,83 | 0,02 |
| | 26,81 | 0,30 | 0,24 | 2 σ | 8,04 | 0,02 | 8,89 | 0,85 | 0,04 |
| | 26,01 | 0,30 | 0,18 | 2 σ | 8,05 | 0,01 | 8,75 | 0,70 | 0,02 |
| <i>Lophelia pertusa</i> (McCulloch et al., 2012a) | 26,79 | 0,31 | 0,08 | 2 SEM | 7,98 | 0,01 | 8,82 | 0,84 | 0,02 |
| | 28,35 | 0,31 | 0,04 | 2 SEM | 8,00 | 0,01 | 8,93 | 0,93 | 0,00 |
| | 26,62 | 0,31 | 0,05 | 2 SEM | 8,03 | 0,01 | 8,86 | 0,83 | 0,01 |
| | 28,68 | 0,31 | 0,03 | 2 SEM | 8,05 | 0,01 | 8,86 | 0,81 | 0,02 |
| | 27,12 | 0,31 | 0,03 | 2 SEM | 8,06 | 0,01 | 8,87 | 0,81 | 0,02 |
| | 27,49 | 0,31 | 0,04 | 2 SEM | 8,08 | 0,01 | 8,80 | 0,72 | |
| | 28,14 | 0,31 | 0,03 | 2 SEM | 8,10 | 0,01 | 8,84 | 0,74 | |
| | 27,42 | 0,31 | 0,02 | 2 SEM | 8,10 | 0,01 | 8,80 | 0,70 | |
| <i>Madrepora oculata</i> (McCulloch et al., 2012a) | 27,86 | 0,31 | 0,08 | 2 SEM | 7,99 | 0,01 | 8,86 | 0,87 | |

Cette méthode considère un effet vital constant sur la gamme de pH de l'eau de mer de 7-9. Ceci indique que différentes espèces répondent différemment à une même variation de pH de l'eau de mer, mais qu'une même espèce répond de la même façon quelle que soit la variation du pH de l'eau de mer dans la gamme 7 à 9 unités de pH (Figures 65 et 66).

Le fait de considérer l'effet vital constant pour la gamme de pH de l'eau de mer permet de calculer le pH à partir de la composition isotopique du bore corrigé par la même constante due à l'effet vital spécifique « a » :

3. Influence de l'effet vital des coraux profonds sur la reconstitution du pH de l'eau de mer

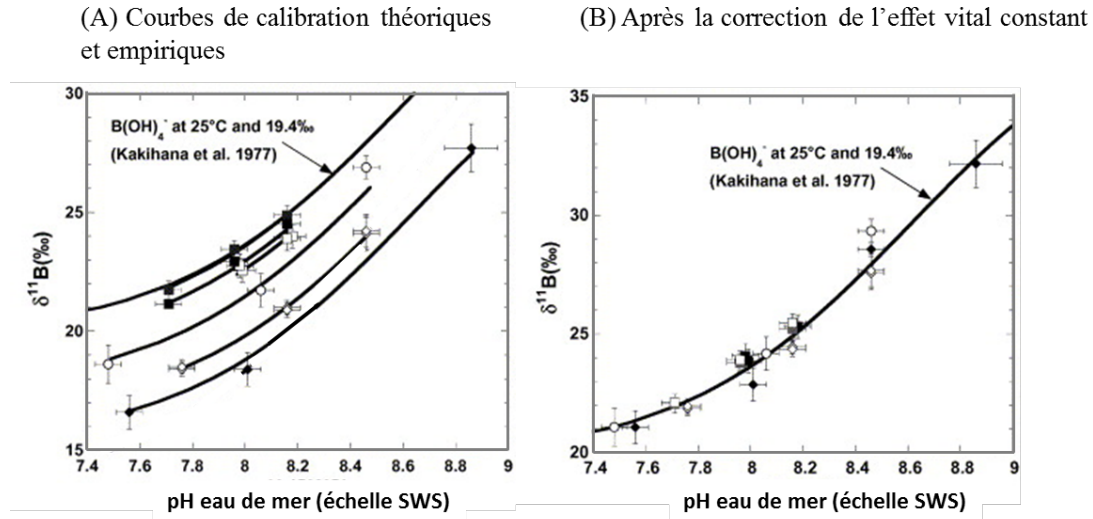


Figure 66 : Représentation graphique de l'hypothèse de Hönisch et al. (2007). Les symboles correspondent aux espèces *Porites cylindrica* (carrés gris) (Hönisch et al., 2004), *Acropora nobilis* (carrés noirs) (Hönisch et al., 2004), *Acropora sp.* (carrés blancs) (Reynaud et al., 2004), *G. sacculifer* (cercles blancs) (Sanyal et al., 2001); *O. universa* (losanges noirs) (Hönisch et al., 2003) et la calcite inorganique (losanges blancs) (Sanyal et al., 2000). Les valeurs de pH sont données en échelle de l'eau de mer (SWS, « Seawater scale »). (A) Relation empirique entre la composition isotopique du bore et le pH de l'eau de mer ; cette relation est spécifique et constante sur tout l'intervalle de pH considéré. L'écart « a » entre ces valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ -pH et la courbe théorique proposée par Kakihana et al. (1977) est caractéristique de chaque espèce. (B) La correction des calibrations empiriques par ce facteur « a » indique que les espèces de coraux d'eau chaude et de foraminifères ici présentés suivent un fractionnement isotopique du bore régulé par le facteur de fractionnement isotopique $\alpha_{\text{B3-B4}}$ de valeur proche à 1,019 (Kakihana et al., 1977).

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{B}} - \log_{10} \left(- \frac{\delta^{11}\text{B}_{\text{EDM}} - (\delta^{11}\text{B}_{\text{carbonate}} - a)}{\delta^{11}\text{B}_{\text{EDM}} - (1,020 * (\delta^{11}\text{B}_{\text{carbonate}} - a)) - 1000 * (1,020 - 1)} \right) \quad \text{Équation 26}$$

où « a » correspond à l'écart constant et spécifique de l'effet vital et 1,020 correspond au $\alpha_{\text{B3-B4}}$ déterminé empiriquement (Hönisch et al., 2007) (Figure 66). Malgré la simplicité de la méthode et le bon accord de cette méthode avec les reconstitutions de pH à partir de l'espèce de corail tropical *Porites* (Pelejero et al., 2005 ; Wei et al., 2009 ; Douville et al., 2010), la représentativité de cette méthode a été mise en question, notamment en raison des larges barres d'erreur qui souvent accompagnent les valeurs de pH les plus faibles (Wei et al., 2009).

La méthode itérative de calcul du pH (Trotter et al., 2011)

La deuxième technique est la méthode itérative présentée par Trotter et al. (2011). Cette technique utilise le facteur $\alpha_{\text{B3-B4}} \geq 1,025$ -1,027 (Klochko et al., 2006), et estime que la mesure de

pH correspond au pH régnant à l'emplacement où se produit la précipitation du carbonate de calcium, appelé aussi pH interne ou encore pH biologique (e.g. Al-Horani et al., 2003 ; Venn et al., 2009, 2012 ; Trotter et al., 2011 ; McCulloch et al., 2012b) :

$$pH_{biologique} = pK_B - \log_{10} \left(- \frac{\delta^{11}B_{EDM} - \delta^{11}B_{carbonate}}{\delta^{11}B_{EDM} - (1,027 * \delta^{11}B_{carbonate}) - 1000 * (1,027 - 1)} \right) \quad \text{Équation 27}$$

Ce pH interne est fortement influencé par la biologie du corail (Al-Horani et al., 2003 ; Venn et al., 2009, 2012 ; Trotter et al., 2011 ; McCulloch et al., 2012b). La différence entre le pH interne et le pH de l'eau de mer est appelée « delta-pH » (ΔpH) et la relation de celui-ci avec le pH de l'eau de mer suit une relation linéaire (Trotter et al., 2011) (Figure 67).

$$\Delta pH = pH_{biologique} - pH_{EDM} \quad \text{Équation 28}$$

où pH_{EDM} correspond au pH mesuré de l'eau de mer. Cette équation correspond à la définition de l'effet vital ($\Delta \delta^{11}B$). Le pH de l'eau de mer reconstitué par la méthode itérative est celui où le ΔpH théorique, calculé à partir de la pente a et de l'interception avec l'axe Y b définis par la droite de calibration (entre le ΔpH et le pH mesuré de l'eau de mer) est égal au ΔpH expérimental, déterminé à partir de $\delta^{11}B$:

$$\Delta pH_{théorique} = \Delta pH_{expérimental} \quad \text{Équation 29}$$

En conséquence :

$$(pH_{EDM} \cdot a) + b = (pH_{biologique} - pH_{EDM}) \quad \text{Équation 30}$$

3.3.1 Existe-t-il une calibration universelle ?

Ces deux techniques permettent de calculer le pH de l'eau de mer à partir de $\delta^{11}B$, cependant elles reposent sur la nécessité d'établir des courbes de calibration. Même si les deux techniques utilisent un facteur de fractionnement différent, elles reposent sur l'hypothèse que seuls les anions borates sont incorporés dans le squelette corallien. Les paramètres qui augmentent l'incertitude lors du calcul du pH de l'eau de mer à partir de l'isotopie du bore sont la température (Dissard et al., 2012), la salinité, le facteur de fractionnement isotopique (Pagani et

3. Influence de l'effet vital des coraux profonds sur la reconstitution du pH de l'eau de mer

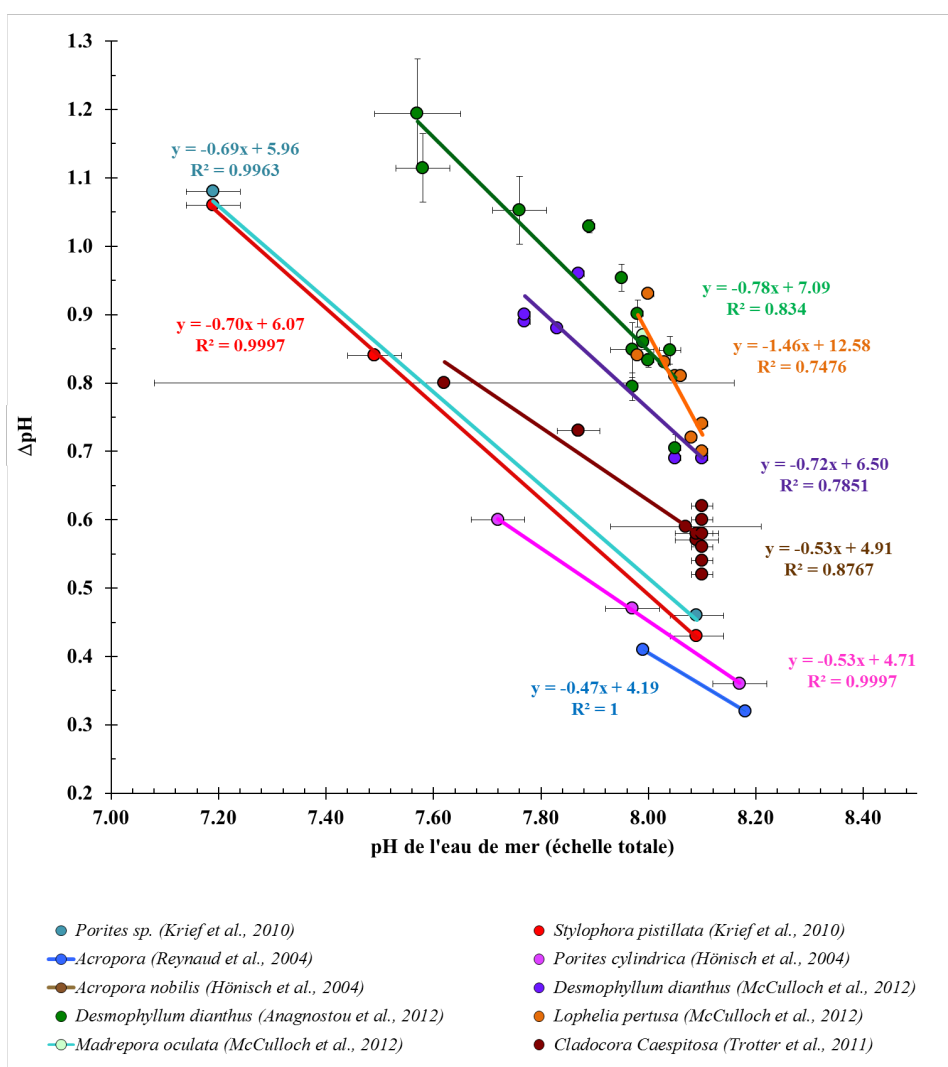


Figure 67 : Droites de régression issues de la méthode de calcul du pH de l'eau de mer (Trotter et al., 2011). Toutes les espèces dont des courbes de calibration sont actuellement disponibles ont été illustrées (Hönisch et al., 2004, 2007 ; Reynaud et al., 2004 ; Krief et al., 2010 ; Trotter et al., 2011 ; Anagnostou et al., 2012 ; McCulloch et al., 2012a). Pour la plupart des études, l'incertitude du ΔpH n'est pas déterminée (Trotter et al., 2011). Toutes les incertitudes attribuées au pH sont données en 2σ . Les coraux des espèces *Porites sp.*, *Porites cylindrica*, *Acropora*, *Acropora nobilis* ont été cultivés à 25°C. La température de certains échantillons de *Cladocora caespitosa* cultivés a oscillé entre 13,3 et 22°C (Trotter et al., 2011).

al., 2005 ; Hönisch et al., 2007) et la prise en compte de l'effet vital (Pagani et al., 2005 ; Hönisch et al., 2007 ; Trotter et al., 2011).

Les questions essentielles concernant le facteur de fractionnement isotopique α_{B3-B4} portent sur la détermination de sa valeur (Kakihana et al., 1977 ; Oi, 2000 ; Oi et Yanase, 2001 ; Liu et Tossell, 2005 ; Pagani et al., 2005 ; Sanchez-Valle et al., 2005 ; Klochko et al., 2006). Cette valeur peut être calculée ou mesurée par des méthodes de mécanique quantique (calculs « *ab-initio* » et analyse des fréquences vibrationnelles des orbites moléculaires) ou mesurée par des techniques de spectrophotométrie. Dans ce dernier cas, il est possible d'obtenir les variations de pH à très grande précision (10^{-3}) entre deux solutions ne contenant qu'un seul des deux isotopes avec de l'indicateur coloré, tamponnées de manière identique (Klochko et al., 2006). La faible différence de pH observée entre les deux solutions est alors un reflet direct du facteur de fractionnement isotopique (Klochko et al., 2006).

Historiquement, la première valeur proposée est comprise entre 1,0204 et 1,0173 pour une gamme de température entre 5 et 30°C, typique de l'eau de mer de surface (Kakihana et al., 1977). Cependant, les calculs « *ab-initio* » déterminent des valeurs très différentes (1,0260 à 25°C) (Oi, 2000). De nouveaux calculs « *ab-initio* » prenant en compte l'environnement dans lequel se trouve le bore en milieu marin, aboutissent à la valeur de 1,029 à 0°C et 1,027°C à 25°C (Liu et Tossell, 2005). La valeur de 1,0272 à 25°C mesurée par spectrophotométrie (Klochko et al., 2006) est très proche de valeur obtenue par les calculs « *ab-initio* » (Liu et Tossell, 2005), celle-ci étant actuellement acceptée dans la communauté scientifique comme la valeur la plus représentative du fractionnement isotopique du bore dans l'eau de mer à 25°C.

Ces deux techniques de reconstitution du pH de l'eau de mer à partir des isotopes du bore reposent sur l'existence de l'effet vital, soit de tous les processus biologiques qui induisent une modification de la composition isotopique du bore du carbonate biogénique comparé au carbonate inorganique. Quel que soit le facteur de fractionnement utilisé, ces deux techniques reposent sur l'hypothèse que la réponse des coraux aux variations de pH de l'eau de mer est linéaire et homogène au sein d'une espèce (Hönisch et al., 2007) par la régulation interne du pH au niveau de l'espace de calcification (Al-Horani et al., 2003 ; Venn et al., 2009, 2012 ; Trotter et al., 2011 ; McCulloch et al., 2012b). De plus, l'impact d'autres effets vitaux sur la biominéralisation ne doit pas être négligé. Les processus tels que la nutrition, la stimulation ou l'inhibition de la croissance ou encore des processus à l'échelle de la formation de cristaux d'aragonite peuvent fortement modifier la signature du $\delta^{11}B$ lors de son incorporation au sein du squelette aragonitique des coraux profonds.

Par ailleurs, la présence de ~15‰ de variabilité entre les espèces et les individus autour de la valeur théorique de fractionnement isotopique des anions borates (et ce, quel que soit le α_{B3-B4} utilisé) pourrait indiquer une incorporation plus ou moins importante d'acide borique dans le

squelette carbonaté. Cela a été d'abord mis en évidence par résonance magnétique nucléaire (RMN) sur *Porites* (Klochko et al., 2009), *Lophelia pertusa* (Rollion-Bard et al., 2011) puis de façon systématique dans de nombreuses espèces tropicales (Xiao et al., 2013). Une formule de calcul de pH qui nécessite la connaissance du pourcentage d'acide borique présent dans chaque échantillon a été proposée (Rollion-Bard et al., 2011). Cependant, même s'il est vrai que l'on doit tenir compte de l'acide borique incorporé dans le corail, il ne peut être exclu que cet effet soit déjà inclus aux calibrations expérimentales et que ce soit systématique sur toutes les espèces carbonatées. Ainsi, une meilleure compréhension de l'incorporation du bore dans le squelette carbonaté des coraux est nécessaire afin de mieux comprendre les causes de cette grande variabilité des valeurs de $\delta^{11}\text{B}$.

3.4 Apport d'une nouvelle calibration pour les coraux profonds *Lophelia pertusa* et *Madrepora oculata*

3.4.1 Signature isotopique du bore des échantillons de culture en fonction du pH de l'eau de mer

Description du mode d'échantillonnage et de la stratégie analytique

Le protocole analytique des échantillons de culture a été mis en place en fonction des caractéristiques morphologiques des échantillons (Figure 55). Le problème majeur rencontré lors de la préparation du protocole analytique est la petite taille des polypes ; bien qu'ils se soient développés au cours de l'expérience en conditions environnementales contrôlées (Figure 55). L'adaptation du protocole chimique pour ces échantillons à teneur moyenne en bore de 0,7 μg a déjà été expliquée dans la Section 2.1.2 (page 90). Une deuxième difficulté a été la sélection du matériel carbonaté déposé sous des conditions de pH constant (e.g. pendant les 11 mois de durée de l'expérience), en raison de l'absence d'un marquage par l'alizarine ou de dépôt carbonaté à la base la colonie collée sur une plaque de verre. L'échantillonnage de matériel carbonaté déposé avant la mise en culture des échantillons est susceptible d'induire un biais important sur la signature isotopique de l'échantillon, et ne serait en conséquence pas représentatif des conditions de pH auxquelles les échantillons ont été cultivés.

La stratégie d'échantillonnage a été la suivante :

- sont désignés comme échantillons S (« *samples* » en anglais) les polypes, qui visuellement se sont formés au cours de l'expérience. Ces polypes apparaissent par comparaison des photos des échantillons à 3, 6 et 11 mois de la durée de la culture (Berzunza-Sanchez, 2011 ; Maier et al., 2013) (Figure 55) ;
- les colonies sur lesquelles, par comparaison avec les photos, n'apparaît aucun nouveau polype développé lors de la culture sont appelés « contrôles » (C), et leur signature isotopique est supposée correspondre à la signature isotopique en bore au pH du prélèvement, ou au pH de la culture dans le cas du traitement B (pH 8,1 correspondant au scénario actuel).

Comparaison de l'analyse isotopique du bore sur *Lophelia pertusa* et *Madrepora oculata* de culture

La composition isotopique du bore des coraux tropicaux (Hönisch et al., 2004 ; Reynaud et al., 2004 ; Krief et al., 2010), des coraux profonds (Trotter et al., 2011 ; Anagnostou et al., 2012 ; McCulloch et al., 2012a), des foraminifères (Sanyal et al., 1996, 2001 ; Hönisch et al., 2003 ; Rollion-Bard et Erez, 2010) et même de la calcite inorganique (Sanyal et al., 2000), se distribue sur une relation exponentielle avec le pH de l'eau de mer (Figures 65 et 66). Cependant, le $\delta^{11}\text{B}$ des coraux de culture (échantillons S ou contrôles) (Figure 68) et des coraux de BOBECO et ICE-CTD (Figure 69) ne semblent pas montrer de relation directe avec le pH de l'eau de mer.

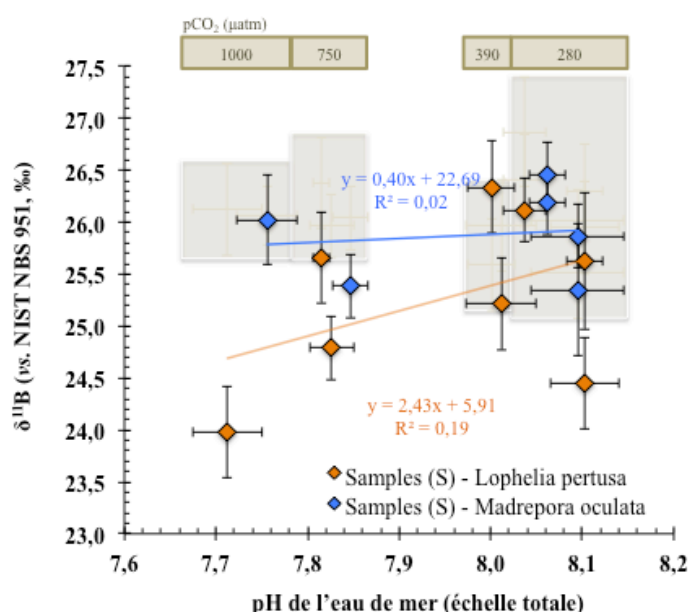


Figure 68 : Relation expérimentale entre les isotopes du bore et le pH de l'eau de mer obtenue pour les coraux de culture de type « Sample » (S). Les échantillons sont séparés par espèces *Madrepora oculata* (bleu) et *Lophelia pertusa* (orange).

3. Influence de l'effet vital des coraux profonds sur la reconstitution du pH de l'eau de mer

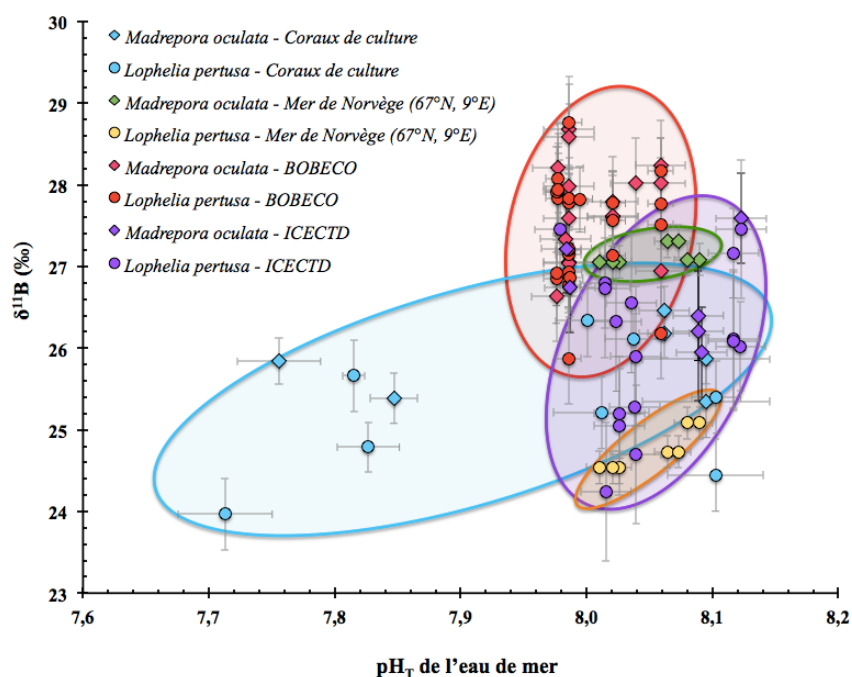


Figure 69 : Relation entre le pH de l'eau de mer et le $\delta^{11}\text{B}$ pour les échantillons de culture de type S (bleu clair) et les échantillons prélevés pendant les missions de ICE-CTD (violet) et BOBECO (rouge). De plus, les valeurs des isotopes du bore des polypes des échantillons prélevés en mer de Norvège pour lesquels des mesures locales de pH sont répertoriées dans les bases de données, ont été ajoutées. Les données concernant *Madrepora oculata* sont représentées par un losange et celles concernant *Lophelia pertusa* par un cercle.

Pour les coraux de culture, l'amplitude de $\delta^{11}\text{B}$ de la totalité des polypes analysés est de 24,0 ‰ à 27,0 ‰ (Figure 68 et Tableaux 6 et 7). La moyenne de tous les échantillons (S+C) est de $25,8 \pm 1,3$ ‰ (2σ , $n = 27$). Les échantillons (S+C) de *Lophelia pertusa* présentent la même amplitude de $\delta^{11}\text{B}$: 24,0 ‰ à 27,0 ‰, avec une moyenne très similaire à celle de la totalité des échantillons : $25,7 \pm 1,6$ ‰ (2σ , $n = 16$). L'ensemble des données de *Madrepora oculata* et de *Lophelia pertusa* est caractérisé par une grande amplitude de $\delta^{11}\text{B}$ pour un pH d'eau de mer donné, qui est supérieure à celles de *Desmophyllum dianthus* (Anagnostou et al., 2012; McCulloch et al., 2012a) et de *Lophelia pertusa* (McCulloch et al., 2012a) (Figures 65, 68 et 69). De plus, la composition isotopique du bore des coraux profonds est caractérisée par une grande amplitude par rapport à celles des coraux tropicaux (Figure 65).

Lorsqu'on regarde la variabilité des isotopes du bore en fonction des valeurs de pH A (280 $\mu\text{atm pCO}_2$, pH 8,2), B (390 $\mu\text{atm pCO}_2$, pH 8,1), C (750 $\mu\text{atm pCO}_2$, pH 7,8) et D (1000 $\mu\text{atm pCO}_2$, pH 7,6), les moyennes de $\delta^{11}\text{B}$ des deux espèces *Madrepora oculata* et *Lophelia*

pertusa confondues semblent suivre la relation $\delta^{11}\text{B}$ -pH de l'eau de mer attendue, où les valeurs les plus élevées de $\delta^{11}\text{B}$ correspondent aux pH de l'eau de mer le plus basique (Figure 68, Tableau 6). Cependant, cette relation est non significative ($r^2 = 0,19$; $p = 0,21$). Dans les études de McCulloch et al. (2012a) et de Anagnostou et al. (2012), les échantillons de l'espèce *Desmophyllum dianthus* montrent une relation claire avec le pH de l'eau de mer ($r^2 = 0,61$ et $r^2 = 0,57$ respectivement, puis $r^2 = 0,58$ pour la totalité des données les deux études confondues) (Figure 70).

A quoi est due cette absence de relation entre le pH de l'eau de mer et les isotopes du bore ? Plusieurs hypothèses peuvent être évoquées :

- l'absence de relation entre la composition isotopique du bore et le pH de l'eau de mer pour les espèces de *Lophelia pertusa* et *Madrepora oculata*. Cependant, si c'était le cas, les échantillons de type C devraient avoir la même signature isotopique que les échantillons de type S, ce qui n'est pas le cas (Figure 68). Par ailleurs, les échantillons de type C ont une signature isotopique du bore constante ($\delta^{11}\text{B} = 26,09 \pm 0,70 \text{ ‰}$, 2σ) quelque soit le traitement de pH qu'ils ont subi (Figure 71).
- au mode d'échantillonnage. En effet, même si les photographies à des périodes régulières pendant l'expérience montrent la croissance du polype, il ne peut être exclu qu'une fraction du polype préexistant ait également été échantillonnée. Cela semble être le cas pour deux échantillons de type S cultivés à des pCO_2 élevées (le premier de *Lophelia pertusa* et le deuxième de *Madrepora oculata*) qui ont une signature isotopique du bore très semblable à celle de leurs contrôles C respectifs (Figure 72) ;
- à la présence d'effets vitaux qui masquent le signal du pH de l'eau de mer dans le signal de $\delta^{11}\text{B}$. En effet, la grande variabilité de $\delta^{11}\text{B}$ peut refléter un effet vital très variable suivant chaque organisme, qui de plus, peut être accentué par les conditions de culture.

Aussi, certains des échantillons de culture, du fait de la difficulté du prélèvement montrent un faible signal lors de leur mesure par le Neptune, augmentant ainsi la probabilité d'induire un fractionnement isotopique lié à la mesure (Guerrot et al., 2011 ; Louvat et al., 2011) (Figure 72).

Le faible nombre de points vérifiant le critère de sélection ne permet pas de proposer une calibration pour les espèces *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa*. Cependant, l'ensemble des

3. Influence de l'effet vital des coraux profonds sur la reconstitution du pH de l'eau de mer

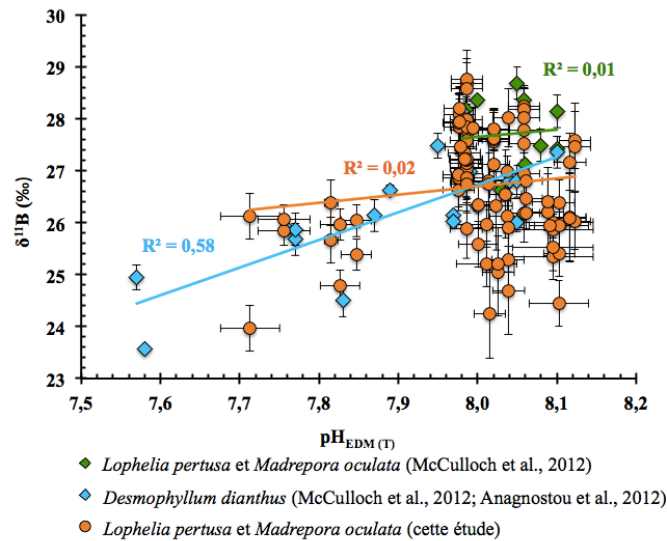


Figure 70 : Echantillons de coraux profonds *Lophelia pertusa* et *Madrepora oculata* analysés pendant cette étude (en orange). Les données montrent une absence de relation entre le $\delta^{11}\text{B}$ (‰) et le pH_{T} de l'eau de mer. Cette absence de relation est aussi trouvée dans les échantillons de *Lophelia pertusa* et *Madrepora oculata* précédemment publiés (McCulloch et al., 2012a) (diamants verts). Finalement, les courbes de calibration proposées pour *Desmophyllum dianthus* montrent au contraire une relation entre le $\delta^{11}\text{B}$ (‰) et le pH_{T} de l'eau de mer ($r^2 = 0,58$) (Anagnostou et al., 2012; McCulloch et al., 2012a) (diamants bleus). L'incertitude de mesure du $\delta^{11}\text{B}$ (‰) est comprise entre 0,3 et 0,5 ‰ pour les échantillons de culture, 0,5 ‰ pour les échantillons de BOBECO, et 0,5 et 0,8 ‰ pour les échantillons de ICE-CTD. L'incertitude du pH_{T} est évaluée à 0,02 unités de pH en échelle totale.

Tableau 6 : Caractéristiques statistiques des échantillons des coraux de culture : la moyenne, la médiane, l'écart type (2σ) et les valeurs minimum et maximum sont récapitulées dans ce tableau en fonction des espèces et du traitement de pH A (280 μatm pCO_2 , pH 8,2), B (390 μatm pCO_2 , pH 8,1), C (750 μatm pCO_2 , pH 7,8) et D (1000 μatm pCO_2 , pH 7,6) menés au cours de la culture.

| | A | B | C | D |
|---------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| | 280 μatm | 390 μatm | 750 μatm | 1000 μatm |
| | pCO_2 | pCO_2 | pCO_2 | pCO_2 |
| | pH 8,2 | pH 8,1 | pH 7,8 | pH 7,6 |
| Nombre | 11 | 4 | 6 | 4 |
| $\delta^{11}\text{B}$ (‰) | | | | |
| Médiane | 25,95 | 25,78 | 25,81 | 25,95 |
| Moyenne | 25,88 | 25,78 | 25,70 | 25,50 |
| Ecart type (2σ) | 1,36 | 0,97 | 1,13 | 2,05 |
| Minimum | 24,44 | 25,21 | 24,79 | 23,97 |
| Maximum | 26,97 | 26,34 | 26,38 | 26,12 |

3. Influence de l'effet vital des coraux profonds sur la reconstitution du pH de l'eau de mer

Tableau 7 : Tableau de synthèse de la composition isotopique du bore ($\delta^{11}\text{B}$, ‰), le pH et la saturation de l'aragonite des coraux de culture (*Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa*). L'écart type du $\delta^{11}\text{B}$ correspond à l'écart type (2σ) entre les deux mesures analytiques de $\delta^{11}\text{B}$ réalisées au Neptune au LSCE.

| | Espèce | Echantillon | $\delta^{11}\text{B}$ (‰) | Ecart type (2σ , ‰) | pH _{EDM} (T) | Ecart type (2σ) | Saturation d'aragonite (Ω_a) | Ecart type (2σ) |
|----------------|-------------------|---------------|------------------------------|--------------------------------|-----------------------|-----------------------------|---|-----------------------------|
| Echantillons S | <i>M. oculata</i> | A9 1 S-B1623 | 25,34 | 0,63 | 8,09 | 0,051 | 2,84 | 0,25 |
| | | A9 2 S-B1648 | 25,86 | 0,13 | 8,09 | 0,051 | 2,84 | 0,25 |
| | | A18 1 S-B1650 | 26,18 | 0,24 | 8,06 | 0,020 | 2,67 | 0,10 |
| | | A18 2 S-B1651 | 26,45 | 0,05 | 8,06 | 0,020 | 2,67 | 0,10 |
| | <i>M. oculata</i> | C6 S-B1655 | 25,38 | 0,00 | 7,84 | 0,019 | 1,72 | 0,06 |
| | <i>M. oculata</i> | D19 S-B1657 | 25,84 | 0,01 | 7,75 | 0,033 | 1,45 | 0,13 |
| Echantillons S | <i>L. pertusa</i> | A1 S-B1619 | 24,44 | 0,07 | 8,10 | 0,038 | 2,84 | 0,18 |
| | | A3 S-B1621 | 25,39 | 0,01 | 8,10 | 0,019 | 2,89 | 0,10 |
| | | A16 S-B1646 | 26,11 | 0,32 | 8,03 | 0,023 | 2,50 | 0,16 |
| | <i>L. pertusa</i> | B16 S-B1625 | 26,33 | 0,14 | 8,00 | 0,025 | 2,39 | 0,12 |
| | | B2 S-B1631 | 25,21 | 0,38 | 8,01 | 0,038 | 2,43 | 0,26 |
| | <i>L. pertusa</i> | C1 S-B1627 | 25,66 | 0,06 | 7,81 | 0,009 | 1,56 | 0,09 |
| | | C3 S-B1653 | 24,78 | 0,30 | 7,82 | 0,025 | 1,61 | 0,11 |
| | <i>L. pertusa</i> | D1 S-B1629 | 23,96 | 0,03 | 7,71 | 0,038 | 1,31 | 0,12 |
| Contrôles CCON | <i>M. oculata</i> | A9 1 C-B1624 | 25,51 | 0,33 | 8,09 | 0,051 | 2,84 | 0,25 |
| | | A9 2 C-B1649 | 26,01 | 0,27 | 8,09 | 0,051 | 2,84 | 0,25 |
| | | A18 1 C-B1652 | 26,79 | 0,29 | 8,06 | 0,020 | 2,67 | 0,10 |
| | <i>M. oculata</i> | C6 C-B1656 | 26,04 | 0,00 | 7,84 | 0,019 | 1,72 | 0,06 |
| | <i>M. oculata</i> | D19 C-B1658 | 26,06 | 0,15 | 7,75 | 0,033 | 1,45 | 0,13 |
| Contrôles C | <i>L. pertusa</i> | A1 C-B1620 | 25,94 | 0,06 | 8,10 | 0,038 | 2,84 | 0,18 |
| | | A3 C-B1622 | 26,38 | 0,03 | 8,10 | 0,019 | 2,89 | 0,10 |
| | | A16 C-B1647 | 26,97 | 0,22 | 8,03 | 0,023 | 2,50 | 0,16 |
| | <i>L. pertusa</i> | B16 C-B1626 | 25,58 | 0,23 | 8,00 | 0,025 | 2,39 | 0,12 |
| | | B2 C-B1632 | 25,97 | 0,29 | 8,01 | 0,038 | 2,43 | 0,26 |
| | <i>L. pertusa</i> | C1 C-B1628 | 26,38 | 0,16 | 7,81 | 0,009 | 1,56 | 0,09 |
| | | C3 C-B1654 | 25,96 | 0,35 | 7,82 | 0,025 | 1,61 | 0,11 |
| | <i>L. pertusa</i> | D1 C-B1630 | 26,12 | 0,34 | 7,71 | 0,038 | 1,31 | 0,12 |

échantillons de type S qui ne semblent pas être affectés par les hypothèses précédentes montrent une corrélation $\delta^{11}\text{B}$ -pH de l'eau de mer de $r^2 = 0,64$ (Figure 73). Cette relation est significative ($p = 0,005$; $n = 10$).

3. Influence de l'effet vital des coraux profonds sur la reconstitution du pH de l'eau de mer

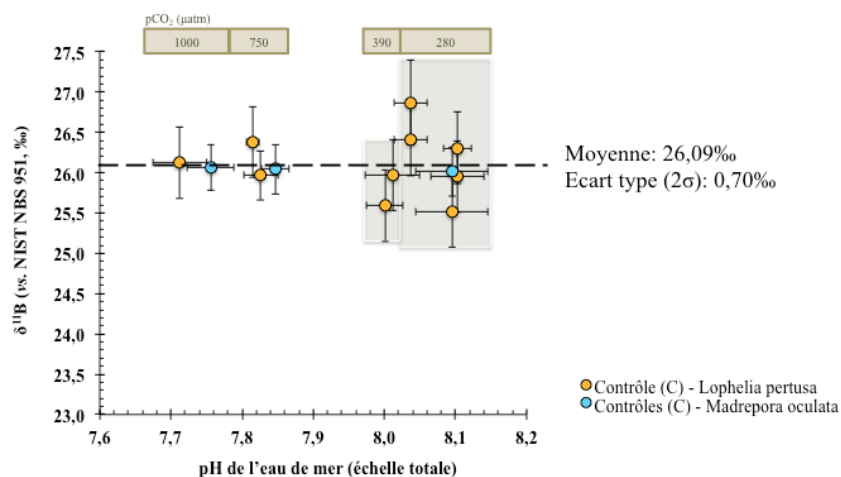


Figure 71 : Absence de relation entre le $\delta^{11}\text{B}$ et le pH de l'eau de mer pour tous les échantillons de type Contrôle (C) des traitements A (280 μatm pCO_2 , pH 8,2), B (390 μatm pCO_2 , pH 8,1), C (750 μatm pCO_2 , pH 7,8) et D (1000 μatm pCO_2 , pH 7,6). Selon le mode d'échantillonnage adopté dans cette étude, aucune relation $\delta^{11}\text{B}$ -pH de l'eau de mer n'est attendue pour les échantillons C.

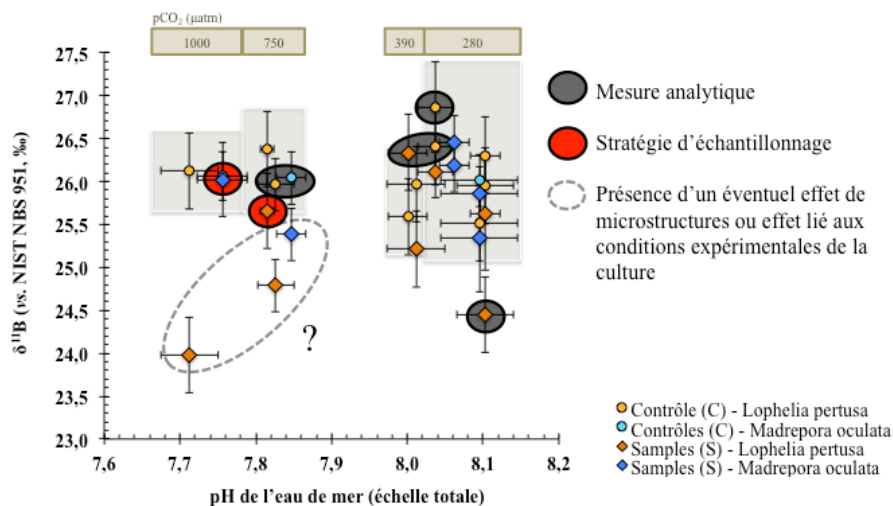


Figure 72 : Relation entre le $\delta^{11}\text{B}$ et le pH de l'eau de mer pour tous les échantillons (C + S) des traitements A (280 μatm pCO_2 , pH 8,2), B (390 μatm pCO_2 , pH 8,1), C (750 μatm pCO_2 , pH 7,8) et D (1000 μatm pCO_2 , pH 7,6). Les échantillons qui ont un faible signal de bore lors de leur mesure sont encadrés en gris. Aussi, ceux qui montrent une possible influence du mode d'échantillonnage (prélèvement de matériel qui n'a pas précipité pendant la culture en conditions contrôlées) sont encadrés en rouge. Les échantillons encadrés en pointillé pourraient être aussi influencés par le mode d'échantillonnage ou d'autres facteurs comme la durée de la culture ou la différence entre les polypes entre leur composition microscopique en fibres et en centres de calcification (COC), mais ces critères ne sont pas suffisamment solides pour les exclure du jeu de données.

3. Influence de l'effet vital des coraux profonds sur la reconstitution du pH de l'eau de mer

Tableau 8 : pH de l'eau de mer, composition isotopique du bore ($\delta^{11}\text{B}$, ‰), pH biologique ($\text{pH}_{\text{biologique}}$) ou pH interne au niveau de l'espace extracellulaire de calcification du corail (Trotter et al., 2011) et delta-pH (ΔpH), qui correspond à la définition de l'effet vital, des coraux de culture (Trotter et al., 2011). Les échantillons S utilisés pour la calibration expérimentale sont grisés. Les barres d'erreur du pH de l'eau de mer correspondent à la déviation standard du suivi du pH pendant les 11 mois de l'expérience. L'erreur associée à la composition isotopique du bore correspond à l'erreur associée à l'effet inter-*batch* lors de la chimie d'extraction des isotopes du bore par la méthode *batch*. Les erreurs du pH biologique et du ΔpH (Equation 36) sont calculés à partir de l'erreur de chimie du $\delta^{11}\text{B}$, et correspondent aux erreurs maximales.

| Nom de l'échantillon | Espèce | $\text{pH}_{\text{EDM}} (\text{T})$ | | $\delta^{11}\text{B} (\text{‰})$ | | $\text{pH}_{\text{biologique}}$ | | ΔpH | |
|----------------------|--------------------------|-------------------------------------|------|----------------------------------|------|---------------------------------|------|-------------------|------|
| | | \pm | | \pm | | \pm | | \pm | |
| B1621-A3-S | <i>Lophelia pertusa</i> | 8,10 | 0,02 | 25,63 | 0,66 | 8,72 | 0,04 | 0,62 | 0,05 |
| B1623-A9-1-S | <i>Madrepora oculata</i> | 8,10 | 0,05 | 25,35 | 0,63 | 8,70 | 0,04 | 0,61 | 0,06 |
| B1629-D1-S | <i>Lophelia pertusa</i> | 7,71 | 0,04 | 23,97 | 0,40 | 8,62 | 0,02 | 0,90 | 0,04 |
| B1631-B2-S | <i>Lophelia pertusa</i> | 8,01 | 0,04 | 25,21 | 0,38 | 8,70 | 0,02 | 0,68 | 0,05 |
| B1646-A16-S | <i>Lophelia pertusa</i> | 8,04 | 0,02 | 26,11 | 0,40 | 8,75 | 0,02 | 0,71 | 0,03 |
| B1648-A9-2-S | <i>Madrepora oculata</i> | 8,10 | 0,05 | 25,87 | 0,40 | 8,74 | 0,02 | 0,64 | 0,06 |
| B1650-A18-1-S | <i>Madrepora oculata</i> | 8,06 | 0,02 | 26,19 | 0,40 | 8,76 | 0,02 | 0,69 | 0,03 |
| B1651-A18-2-S | <i>Madrepora oculata</i> | 8,06 | 0,02 | 26,46 | 0,40 | 8,77 | 0,02 | 0,71 | 0,03 |
| B1653-C3-S | <i>Lophelia pertusa</i> | 7,83 | 0,02 | 24,79 | 0,40 | 8,67 | 0,02 | 0,84 | 0,03 |
| B1655-C6-S | <i>Madrepora oculata</i> | 7,85 | 0,02 | 25,38 | 0,40 | 8,71 | 0,02 | 0,86 | 0,03 |
| B1620-A1-C | <i>Lophelia pertusa</i> | 8,10 | 0,04 | 25,95 | 0,40 | 8,74 | 0,02 | 0,67 | 0,04 |
| B1622-A3-C | <i>Lophelia pertusa</i> | 8,10 | 0,02 | 26,38 | 0,40 | 8,77 | 0,02 | 0,70 | 0,03 |
| B1624-A9-1-C | <i>Madrepora oculata</i> | 8,10 | 0,05 | 25,52 | 0,40 | 8,71 | 0,02 | 0,64 | 0,06 |
| B1626-B16-C | <i>Lophelia pertusa</i> | 8,00 | 0,03 | 25,59 | 0,40 | 8,72 | 0,02 | 0,65 | 0,03 |
| B1628-C1-C | <i>Lophelia pertusa</i> | 7,82 | 0,01 | 26,38 | 0,40 | 8,77 | 0,02 | 0,70 | 0,03 |
| B1630-D1-C | <i>Lophelia pertusa</i> | 7,71 | 0,04 | 26,12 | 0,40 | 8,75 | 0,02 | 0,68 | 0,04 |
| B1632-B2-C | <i>Lophelia pertusa</i> | 8,01 | 0,04 | 25,97 | 0,40 | 8,74 | 0,02 | 0,67 | 0,05 |
| B1634-A18-1-C-BIS | <i>Lophelia pertusa</i> | 8,04 | 0,02 | 26,40 | 0,40 | 8,77 | 0,02 | 0,70 | 0,03 |
| B1649-A9-2-C | <i>Madrepora oculata</i> | 8,10 | 0,05 | 26,01 | 0,40 | 8,75 | 0,02 | 0,68 | 0,06 |
| B1660-A3-C-BIS | <i>Lophelia pertusa</i> | 26,23 | 0,38 | 8,76 | 0,02 | 8,10 | 0,02 | 0,69 | 0,03 |
| B1658-D19-C | <i>Madrepora oculata</i> | 26,06 | 0,40 | 8,75 | 0,02 | 7,76 | 0,03 | 0,68 | 0,04 |

Bien qu'une relation significative entre le $\delta^{11}\text{B}$ et le pH de l'eau de mer soit observée pour l'ensemble des deux espèces, cette calibration doit être utilisée avec précaution en raison des doutes analytiques et des difficultés rencontrées lors de l'échantillonnage des polypes S et C. Malgré cela et la difficulté de quantifier ces erreurs, cette calibration montre une tendance qui illustre la variation de la composition isotopique du bore de *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* en réponse aux changements de pH de l'eau de mer. Afin de tenir compte de cette tendance lors de la reconstitution du pH de l'eau de mer et de s'affranchir de cette incertitude sur

3. Influence de l'effet vital des coraux profonds sur la reconstitution du pH de l'eau de mer

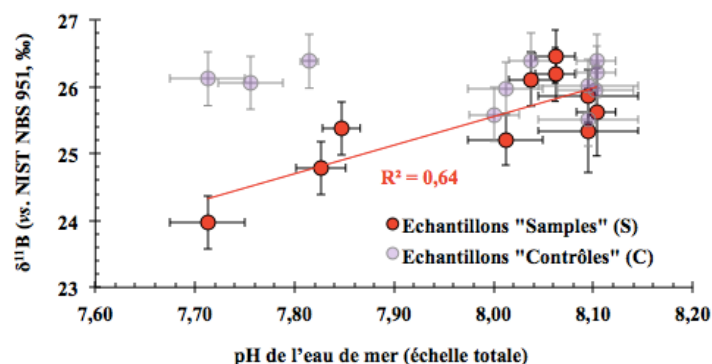


Figure 73 : Sélection des échantillons de culture utilisés pour la proposition d'une calibration pour *Lophelia pertusa* et *Madrepora oculata*. Le faible nombre de points ne permet pas de proposer une calibration spécifique à chacune des espèces.

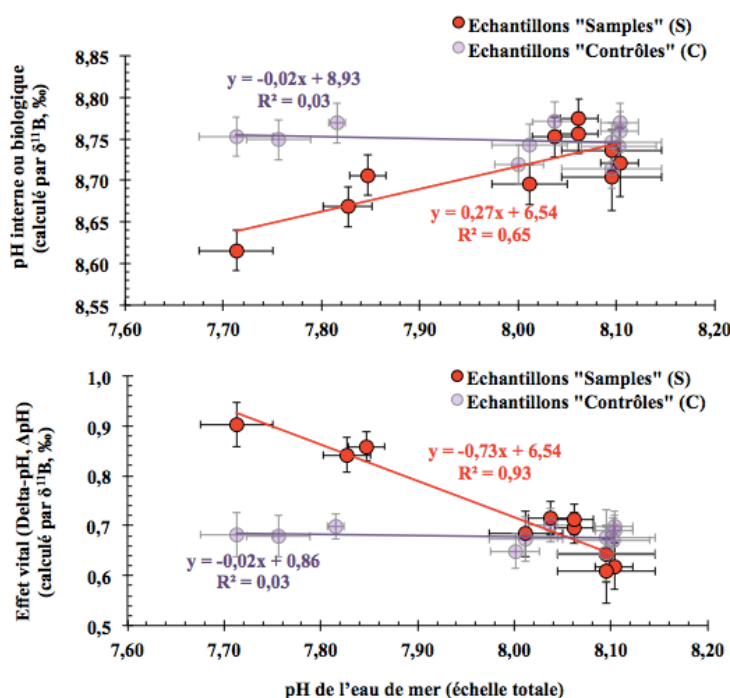


Figure 74 : Calcul du pH biologique et de l'effet vital (Delta-pH, ΔpH , Trotter et al., 2011) par la composition isotopique de bore des échantillons de type S (en rouge) et de type C (en grisé). Le manque d'absence de relation entre la composition isotopique du bore des échantillons C indique que ces échantillons n'auraient pas déposé de nouveau carbonate pendant la culture en conditions contrôlées. Ainsi, les échantillons S montreraient une variation de la composition isotopique du bore qui serait liée au pH de l'eau de mer pendant la culture.

les valeurs absolues des échantillons, nous proposons une calibration expérimentale basée sur la tendance de cette réponse observée pour les deux espèces coralliennes. Ainsi, si la réponse observée est vraie, nous pouvons établir une calibration expérimentale en sélectionnant les échantillons qui respectent la condition suivante : plus le pH est basique, plus le $\delta^{11}B$ est fort et au contraire, plus le pH est faible, plus le $\delta^{11}B$ est faible. Pour être choisis, les échantillons de l'expérience A (280 μatm pCO_2 , pH 8,2) doivent avoir les valeurs de $\delta^{11}B$ les plus élevées de

l'ensemble de données regroupant tous les coraux de culture de type S analysés. De la même façon, les échantillons du traitement D (1000 μatm pCO_2 , pH 7,6) doivent être caractérisés par des valeurs isotopiques $\delta^{11}\text{B}$ les plus basses du lot de données. De cette façon, 7 échantillons de type S aussi bien de *Madrepora oculata* que de *Lophelia pertusa* ont été sélectionnés. A ces 7 échantillons ont été rajoutés deux échantillons contrôles du traitement de pH B (390 μatm pCO_2 , pH 8,1) (correspondant aux conditions de pH actuelles ; en conséquence, la composition isotopique des échantillons S et C doit être similaire), pour augmenter la statistique de la régression linéaire.

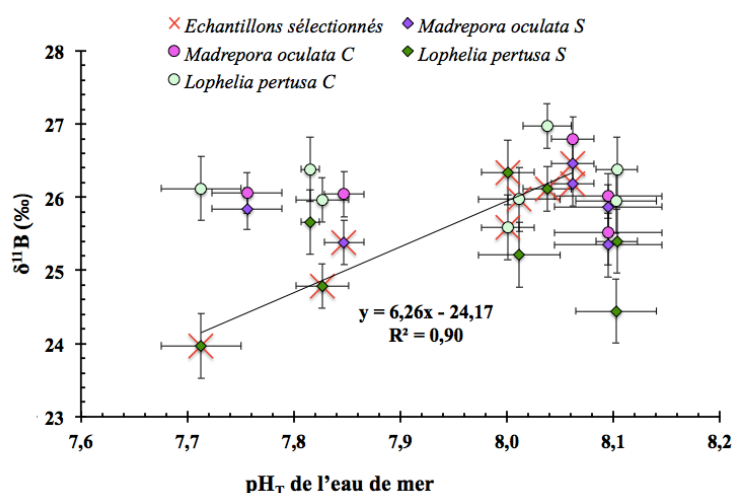


Figure 75 : Relation expérimentale entre (A) la composition isotopique du bore ($\delta^{11}\text{B}$, ‰) et le pH de l'eau de mer et (B) le pH interne ou pH biologique (calculé à partir des isotopes du bore) et le pH de l'eau de mer. Les échantillons sont figurés en fonction du type d'échantillon (S ou C) et des espèces *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa*. Les échantillons sélectionnés pour la calibration expérimentale sont signalés par une croix rouge. Au total, 9 échantillons ont été sélectionnés : 4 *Lophelia pertusa* S, 2 *Lophelia pertusa* C (du traitement B ; pH 8,1) et 3 échantillons S de *Madrepora oculata*.

Les échantillons sélectionnés pour l'élaboration de cette calibration expérimentale sont répertoriés dans la Figure 75 et le Tableau 8. Les échantillons non sélectionnés ne suivent pas directement la relation entre le $\delta^{11}\text{B}$ et le pH de l'eau de mer. Il est ainsi probable que d'autres mécanismes, tels que le mode d'échantillonnage ou l'effet vital, déterminent la signature isotopique des polypes analysés. Pour la suite de cette thèse, nous avons fait le choix d'utiliser cette dernière courbe de calibration pour l'appliquer à d'autres coraux profonds dans le but de reconstituer le pH de l'eau de mer.

Cette étude met en évidence la difficulté technique de la culture des coraux profonds pour les études de géochimie en raison de la nécessité d'une grande quantité de matériel afin de minimiser l'hétérogénéité isotopique liée aux microstructures et l'importance du marquage du début de la croissance en conditions contrôlées. Des analyses à microéchelle, en ablation laser ou en SIMS, nous permettront de mieux contraindre la variabilité isotopique du bore enregistrée pendant les conditions de culture et de s'assurer que le matériel que l'on mesure a été précipité pendant la culture des spécimens en conditions de pCO_2 contrôlées.

3. Influence de l'effet vital des coraux profonds sur la reconstitution du pH de l'eau de mer

Tableau 9 : pH de l'eau de mer, composition isotopique du bore ($\delta^{11}\text{B}$, ‰), pH biologique ($\text{pH}_{\text{biologique}}$) ou pH interne au niveau de l'espace extracellulaire de calcification du corail (Trotter et al., 2011) et delta-pH (ΔpH), qui correspond à la définition de l'effet vital, des coraux de culture (Trotter et al., 2011). Les échantillons sélectionnés pour la calibration expérimentale sont grisés. Les barres d'erreur du pH de l'eau de mer correspondent à la déviation standard du suivi du pH pendant les 11 mois de l'expérience. L'erreur associée à la composition isotopique du bore correspond à l'erreur associée à l'effet inter-batch lors de la chimie d'extraction des isotopes du bore par la méthode *batch*. Cette erreur oscille entre 0,3 et 0,5‰. Les erreurs du pH biologique et du ΔpH (Equation 36) sont calculés à partir de l'erreur de chimie du $\delta^{11}\text{B}$, et correspondent aux erreurs maximales.

| Nom | Espèce | $\text{pH}_{\text{EDM (T)}}$ | | $\delta^{11}\text{B}$ (‰) | | $\text{pH}_{\text{biologique}}$ | | ΔpH | |
|------------------|--------------------------|------------------------------|------|---------------------------|------|---------------------------------|------|-------------------|------|
| | | ± | | ± | | ± | | ± | |
| B1650-A18-1-S- | <i>Madrepora oculata</i> | 8,06 | 0,02 | 26,19 | 0,31 | 8,76 | 0,02 | 0,70 | 0,39 |
| B1651-A18-2-S- | <i>Madrepora oculata</i> | 8,06 | 0,02 | 26,46 | 0,31 | 8,78 | 0,02 | 0,71 | 0,38 |
| B1655-C6-S- | <i>Madrepora oculata</i> | 7,85 | 0,02 | 25,38 | 0,31 | 8,71 | 0,02 | 0,86 | 0,25 |
| B1646-A16-S- | <i>Lophelia pertusa</i> | 8,04 | 0,02 | 26,11 | 0,31 | 8,75 | 0,02 | 0,72 | 0,38 |
| B1625-B16-S- | <i>Lophelia pertusa</i> | 8,00 | 0,03 | 26,34 | 0,44 | 8,77 | 0,03 | 0,77 | 0,34 |
| B1653-C3-S- | <i>Lophelia pertusa</i> | 7,83 | 0,02 | 24,79 | 0,31 | 8,67 | 0,02 | 0,84 | 0,27 |
| B1629-D1-S- | <i>Lophelia pertusa</i> | 7,71 | 0,04 | 23,97 | 0,44 | 8,62 | 0,03 | 0,91 | 0,22 |
| B1626-B16-C | <i>Lophelia pertusa</i> | 8,00 | 0,03 | 25,59 | 0,44 | 8,72 | 0,03 | 0,72 | 0,38 |
| B1632-B2-C- | <i>Lophelia pertusa</i> | 8,01 | 0,04 | 25,97 | 0,44 | 8,75 | 0,03 | 0,73 | 0,37 |
| B1623-A9-1-S- | <i>Madrepora oculata</i> | 8,10 | 0,05 | 25,35 | 0,44 | 8,71 | 0,03 | 0,61 | 0,47 |
| B1648-A9-2-S- | <i>Madrepora oculata</i> | 8,10 | 0,05 | 25,87 | 0,31 | 8,74 | 0,02 | 0,64 | 0,44 |
| B1635-D19-S-BIS- | <i>Madrepora oculata</i> | 7,76 | 0,03 | 25,84 | 0,29 | 8,74 | 0,02 | 0,98 | 0,15 |
| B1619-A1-S- | <i>Lophelia pertusa</i> | 8,10 | 0,04 | 24,44 | 0,44 | 8,65 | 0,03 | 0,55 | 0,53 |
| B1621-A3-S- | <i>Lophelia pertusa</i> | 8,10 | 0,02 | 25,40 | 0,44 | 8,71 | 0,03 | 0,61 | 0,47 |
| B1631-B2-S- | <i>Lophelia pertusa</i> | 8,01 | 0,04 | 25,21 | 0,44 | 8,70 | 0,03 | 0,69 | 0,41 |
| B1627-C1-S- | <i>Lophelia pertusa</i> | 7,82 | 0,01 | 25,66 | 0,44 | 8,73 | 0,03 | 0,91 | 0,21 |
| B1624-A9-1-C | <i>Madrepora oculata</i> | 8,10 | 0,05 | 25,52 | 0,44 | 8,72 | 0,03 | 0,62 | 0,47 |
| B1649-A9-2-C- | <i>Madrepora oculata</i> | 8,10 | 0,05 | 26,01 | 0,31 | 8,75 | 0,02 | 0,65 | 0,44 |
| B1652-A18-C- | <i>Madrepora oculata</i> | 8,06 | 0,02 | 26,80 | 0,31 | 8,80 | 0,02 | 0,74 | 0,36 |
| B1656-C6-C- | <i>Madrepora oculata</i> | 7,85 | 0,02 | 26,04 | 0,31 | 8,75 | 0,02 | 0,90 | 0,22 |
| B1658-D19-C- | <i>Madrepora oculata</i> | 7,76 | 0,03 | 26,06 | 0,28 | 8,75 | 0,02 | 1,00 | 0,14 |
| B1620-A1-C- | <i>Lophelia pertusa</i> | 8,10 | 0,04 | 25,95 | 0,44 | 8,74 | 0,03 | 0,64 | 0,45 |
| B1622-A3-C- | <i>Lophelia pertusa</i> | 8,10 | 0,02 | 26,38 | 0,44 | 8,77 | 0,03 | 0,67 | 0,42 |
| B1647-A16-C- | <i>Lophelia pertusa</i> | 8,04 | 0,02 | 26,97 | 0,31 | 8,81 | 0,02 | 0,77 | 0,33 |
| B1628-C1-C- | <i>Lophelia pertusa</i> | 7,82 | 0,01 | 26,38 | 0,44 | 8,77 | 0,03 | 0,96 | 0,17 |
| B1654-C3-C- | <i>Lophelia pertusa</i> | 7,83 | 0,02 | 25,97 | 0,31 | 8,75 | 0,02 | 0,92 | 0,20 |
| B1630-D1-C- | <i>Lophelia pertusa</i> | 7,71 | 0,04 | 26,12 | 0,44 | 8,76 | 0,03 | 1,04 | 0,10 |

3.4.2 La spécificité des calibrations expérimentales

Que ce soit la méthode proposée par Hönisch et al. (2007) ou par Trotter et al. (2011), les deux techniques tiennent compte de l'écart entre le $\delta^{11}\text{B}$ mesuré et $\delta^{11}\text{B}$ de l'eau de mer (Figures 65-67). D'après les Figures 65-67, toutes les espèces de coraux, avec ou sans zooxanthelles semblent obéir au pH, en fonction de relations linéaires de même pente (Hönisch et al., 2007; Trotter et al., 2011).

Pour la méthode de calcul du pH à partir des isotopes du bore proposée par Trotter et al. (2011), cet écart est la conséquence d'une régulation interne du pH de l'eau de mer par le corail au niveau du site où se produit le dépôt de CaCO_3 (Trotter et al., 2011) (Figure 67 et 76). Ainsi, pour des coraux tropicaux et de *Cladocora caespitosa*, l'écart entre le pH de l'eau de mer et le pH interne ou biologique est linéairement relié aux variations de pH de l'eau de mer (Trotter et al., 2011) (Figure 67 et 76). Au sein d'une même espèce, pour toute variation de pH donnée, cet écart sera donc toujours le même (Trotter et al., 2011). Le ΔpH correspond alors à l'effet vital. La relation entre l'effet vital ou ΔpH indique qu'un des effets vitaux dépend du pH de l'eau de mer : plus le pH diminue, plus cet effet vital limite cette diminution. Les pentes des corrélations entre le pH recalculé par le $\delta^{11}\text{B}$ et le pH de l'eau de mer sont similaires (Figure 67 et 76). Cette observation suggère que tous les coraux régulent le pH à l'endroit où se produit la calcification (McCulloch et al., 2012b). Ceci semble également vrai pour l'espèce solitaire de corail profond *Desmophyllum dianthus* (Anagnostou et al., 2012; McCulloch et al., 2012a) (Figures 70 et 76), mais également pour la totalité des échantillons de culture de type S, pour *Madrepora oculata* et pour *Lophelia pertusa* (Figure 76). Les équations qui les caractérisent sont les suivantes (Figure 76) :

$$\text{Lophelia pertusa} : r^2 = 0,95, n=7$$

$$\Delta\text{pH} = -0,76 \pm 0,11 \text{ pH}_{\text{EDM}(T)} + 6,79 \pm 0,89 \quad \text{Équation 31}$$

$$\text{Madrepora oculata} : r^2 = 0,89, n = 5$$

$$\Delta\text{pH} = -0,77 \pm 0,10 \text{ pH}_{\text{EDM}(T)} + 6,96 \pm 0,78 \quad \text{Équation 32}$$

Le faible nombre de points pour chacune des espèces ne nous permet pas d'établir une calibration spécifique pour chacune des espèces, en particulier pour *Madrepora oculata* qui ne possède pas de données pour les polypes cultivés à haute pCO_2 (1000 μatm pCO_2 , pH 7,6). De

3. Influence de l'effet vital des coraux profonds sur la reconstitution du pH de l'eau de mer

plus, la grande variabilité de $\delta^{11}\text{B}$ pour certaines valeurs de pH (Figures 67 et 76) indique que la régulation du pH interne diffère pour chaque organisme. Par exemple, l'amplitude du pH interne de *Madrepora oculata* est d'environ 0,08 unités de pH (Figure 76).

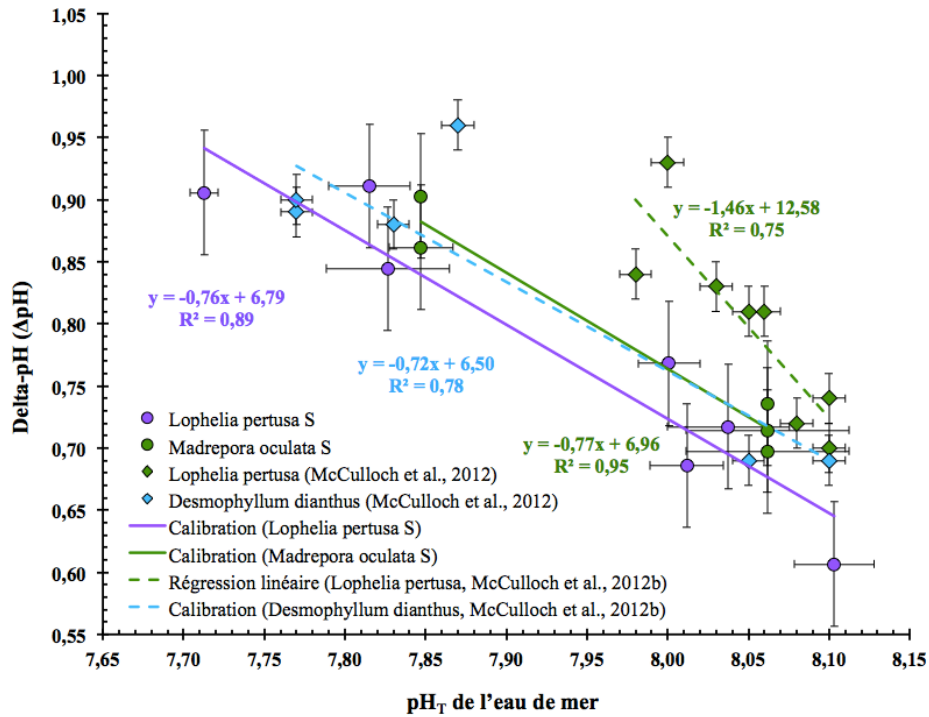


Figure 76 : Relation du Delta-pH (ΔpH) et le pH_T de l'eau de mer ($\text{pH}_{\text{EDM}} (T)$) des échantillons de culture des espèces *Lophelia pertusa* et *Madrepora oculata* et comparaison avec les données de la littérature pour les espèces *Desmophyllum dianthus* et *Lophelia pertusa*. Seuls les échantillons de type S sont représentés. Les équations obtenues sont les suivantes : $\Delta\text{pH} = -0,76.\text{pH}_{\text{EDM}} (T) + 6,79$ pour *Lophelia pertusa* S, $\Delta\text{pH} = -0,77.\text{pH}_{\text{EDM}} (T) + 6,96$ pour *Madrepora oculata* S, $\Delta\text{pH} = -0,77.\text{pH}_{\text{EDM}} (T) + 6,96$ pour *Desmophyllum dianthus* (McCulloch et al., 2012a) et $\Delta\text{pH} = -0,77.\text{pH}_{\text{EDM}} (T) + 6,96$ pour *Lophelia pertusa* (McCulloch et al., 2012a). Pour simplifier la représentation, seuls les échantillons de *Desmophyllum dianthus* ont été représentés sur ce graphe ; les échantillons de *Desmophyllum dianthus* publiés par Anagnostou et al., 2012 montrent une calibration expérimentale similaire à celle de McCulloch et al. (2012b) ($\Delta\text{pH} = (-0,75.\text{pH}_{\text{EDM}} (T) \pm 0,12) + (6,88 \pm 0,93)$) (Anagnostou et al., 2012). Les échantillons de culture des deux espèces et les échantillons de *Desmophyllum dianthus* montrent des régressions linéaires similaires.

La méthode proposée par Hönisch et al. (2007) possède l'avantage majeur de sa simplicité d'application et son accord avec l'espèce de corail tropical *Porites* lors de la reconstitution du pH de l'eau de mer (Pelejero et al., 2005; Wei et al., 2009; Douville et al., 2010; Shinjo et al., 2013). Tout comme la méthode de Trotter et al. (2011), celle-ci met en évidence un écart entre le $\delta^{11}\text{B}$ carbonate biogénique et entre le $\delta^{11}\text{B}$ théorique, calculée à partir de la spéciation pH-dépendante

3. Influence de l'effet vital des coraux profonds sur la reconstitution du pH de l'eau de mer

des espèces du bore en solution dans l'eau de mer (Figures 65 et 66). Cet écart est considéré constant sur l'échelle de pH étudiée (Figure 66) (Vengosh et al., 1991 ; Hönsch et al., 2007). Ainsi, de la même manière que pour les données de Trotter et al. (2011), l'écart entre la composition isotopique du bore enregistrée dans le squelette corallien et la composition isotopique théorique reste constant quelle que soit le pH de l'eau de mer.

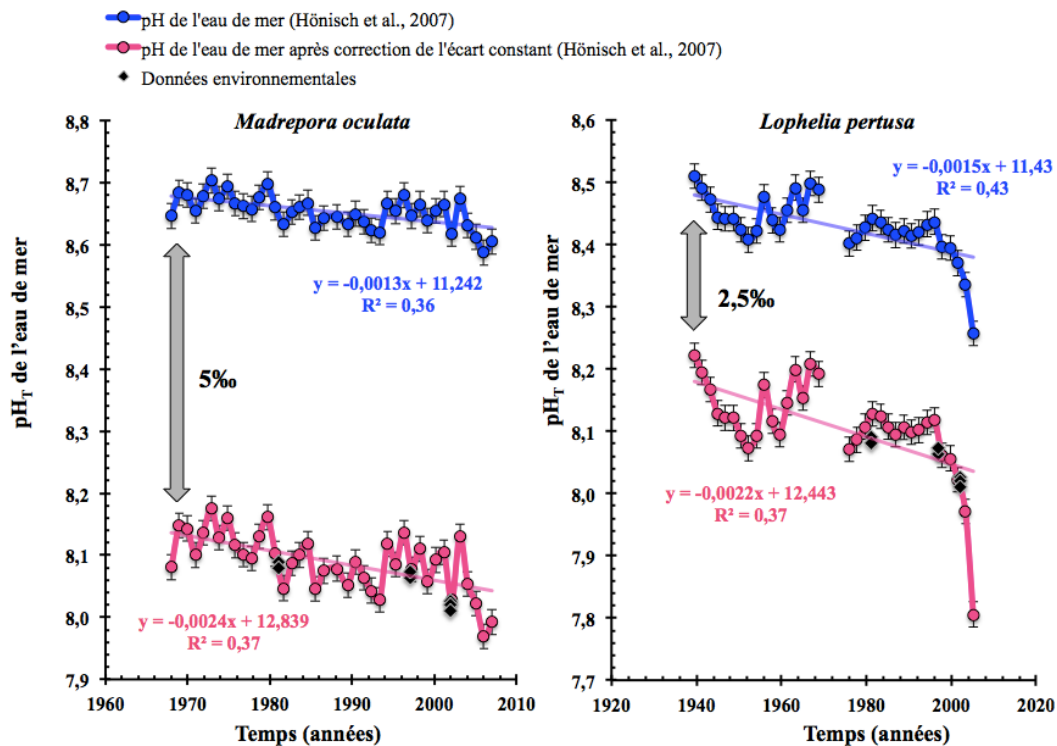


Figure 77 : Reconstitution du pH de l'eau de mer obtenue par la méthode de Hönsch et al. 2007 et appliquée aux échantillons de *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* prélevés en mer de Norvège. La valeur de pH calculé à partir de $\delta^{11}\text{B}$ (‰), en considérant le coefficient de fractionnement isotopique $\alpha_{\text{B}_3\text{-B}_4} = 1,020$ (Hönsch et al., 2007), oscille entre 8,60 et 8,75 unités de pH_T pour *Madrepora oculata* et entre 8,25 à 8,55 unités de pH_T pour *Lophelia pertusa* (profils bleus). La composition isotopique du bore est corrigée par un écart constant (Hönsch et al., 2007). Cet écart est de 5 ‰ et 2,5 ‰ pour *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa*, respectivement. Le pH ainsi calculé est en accord avec les données environnementales (losanges noirs).

Cet écart est corrigé dans la méthode de Hönsch et al. (2007) par la soustraction de l'écart spécifique à l'espèce étudiée et issu des calibrations expérimentales effectuées sur plusieurs espèces de coraux. A défaut d'avoir une courbe de calibration, l'écart est calculé de façon à faire correspondre les valeurs de pH de l'eau de mer reconstituées par le $\delta^{11}\text{B}$ avec des mesures de pH de l'eau de mer *in situ* ou reportées dans les bases de données. Ainsi, les

3. Influence de l'effet vital des coraux profonds sur la reconstitution du pH de l'eau de mer

échantillons de *Madrepora oculata* et de *Lophelia pertusa* prélevés en mer de Norvège sont caractérisés par un écart de 5 ‰ et de 2,5 ‰, respectivement (Figure 77). Ce procédé requiert des mesures de terrain (soit *in situ*, soit à partir de bases de données) puis une hypothèse exprimée plus haut, qui considère que l'écart a été constant au cours de la vie du corail.

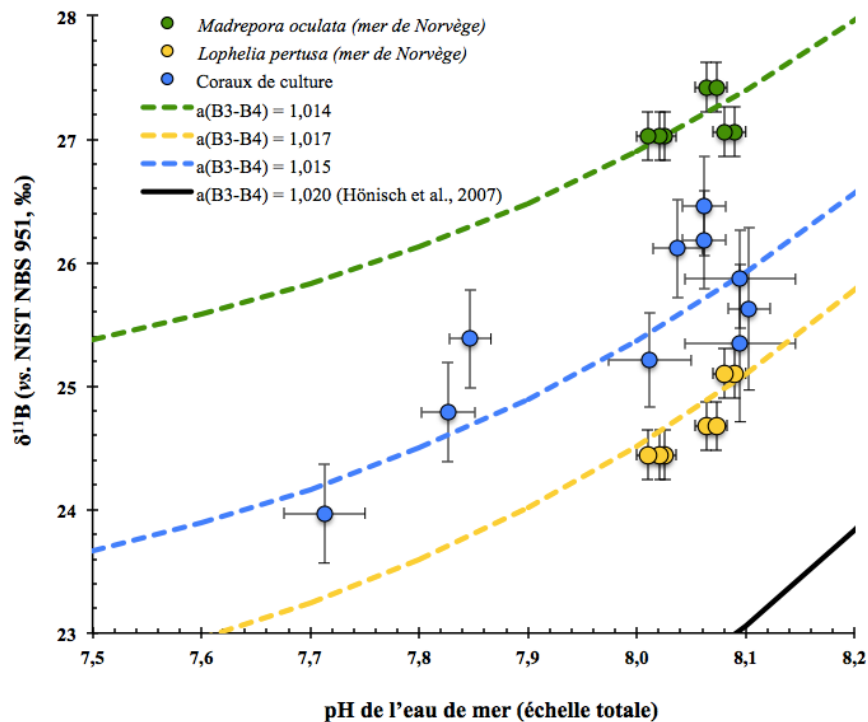


Figure 78 : Proposition d'un facteur de fractionnement isotopique ($\alpha_{\text{B3-B4}}$) pour les espèces *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa*. Les échantillons de culture sélectionnés sont représentés en bleu. Les données de terrain de pH (issues des bases de données CARINA et GLODAP) et leur valeur correspondante de $\delta^{11}\text{B}$ des échantillons *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* prélevés en mer de Norvège (67°N et 9°E) sont représentées en vert et jaune respectivement. Les courbes de spéciation de $^{11}\text{B}(\text{OH})_4^-$ calculées à partir des coefficients de fractionnement isotopiques ont été calculées par la méthode des moindres carrés des relations non linéaires (minimisation de la distance des points expérimentaux à la courbe de $^{11}\text{B}(\text{OH})_4^-$). Ces courbes sont comparées à la courbe de fractionnement isotopique du $^{11}\text{B}(\text{OH})_4^-$ proposée par Hönisch et al. (2007) et calculée à partir du coefficient de fractionnement isotopique 1,020 (Hönisch et al., 2007).

Nos données font apparaître des calibrations expérimentales plus complexes que ce qui avait été décrit auparavant (Hönisch et al., 2007; Trotter et al., 2011). En effet, une grande variabilité de $\delta^{11}\text{B}$ d'environ 4 ‰ existe pour une même valeur de pH (Figure 69). Une grande variabilité de $\delta^{11}\text{B}$ mesurés pour une valeur de pH donnée a déjà été mise en évidence pour *Cladocora caespitosa* (entre 1 et 1,5 ‰) (Trotter et al., 2011) et *Desmophyllum dianthus* (presque

3 ‰, (Anagnostou et al., 2012) et presque 2 ‰ (McCulloch et al., 2012a). De plus, il semble que la plupart des valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ mesurées sur des échantillons prélevés pendant la mission BOBECO soient, pour les deux espèces, plus élevées que la plupart des échantillons étudiés (Figure 69). D'autre part, les valeurs isotopiques du bore des échantillons des coraux de culture S sont comprises entre les valeurs de des isotopes du bore des échantillons prélevés en mer de Norvège de *Madrepora oculata* en vert, et celles de l'échantillon de *Lophelia pertusa* en jaune (Figure 78). Ceci indique des différences dans la composition isotopique du bore à l'échelle *bulk* au sein d'une même espèce et met ainsi en doute l'existence d'une calibration universelle.

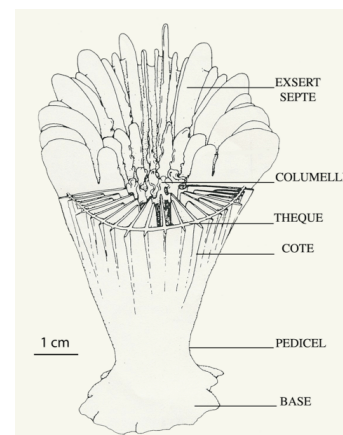
Avec ces données de calibration, nous pouvons proposer une valeur expérimentale du coefficient de fractionnement isotopique du bore ($\alpha_{\text{B3-B4}}$) pour les espèces *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* (Figure 78). Le $\alpha_{\text{B3-B4}}$ est calculé en ajustant la courbe du $\delta^{11}\text{B}$ aux données, afin de réduire l'écart entre les points et la courbe théorique calculée. Cependant, comme indiqué ci-dessus, nos données montrent qu'il n'existerait pas de $\alpha_{\text{B3-B4}}$ spécifique. En effet, le $\alpha_{\text{B3-B4}}$ de *Lophelia pertusa* prélevé en mer de Norvège ($\alpha_{\text{B3-B4}} = 1,014$) est inférieur à celui obtenu pour les échantillons de culture ($\alpha_{\text{B3-B4}} = 1,015$) et supérieur pour le cas de *Madrepora oculata* ($\alpha_{\text{B3-B4}} = 1,017$).

3.5 Mise en évidence d'un effet vital lié au mode de dépôt du CaCO_3 dans le squelette corallien

3.5.1 Caractérisation microstructurale de *Lophelia pertusa* et *Madrepora oculata*

A l'échelle macroscopique, tous les coraux sont composés de structures morphologiques qui les caractérisent. Les coraux Scléractiniaires possèdent un nombre multiple de 6 mésentères complets et pairs (Figure 79). Entre chaque mésentère se trouve un tentacule simple et entre chaque paire de mésentères se trouve un septum d'aragonite, aussi en multiples de 6 (Figure 79). La taille de ces structures morphologiques diffère entre les espèces.

Figure 79 : Morphologie d'un polype de corail Scléractinaire (adapté de Cairns, 1981) (Lutringer-Paquet, 2005).



Le squelette est composé de microstructures dont la formation n'est pas encore comprise. On distingue les centres de calcification (COC) et les fibres (Cuif et al., 2003; Emiliani et al., 1978; Stolarski, 2003). Les fibres, majoritaires, sont des cristaux fusiformes dont l'axe *c* est l'axe de croissance du cristal. Les COC sont des cristaux fusiformes de petite taille et de propriétés cristallines différentes (Gladfelter, 1982). Les deux types de microstructures ont également des différences chimiques et biochimiques. L'étude des éléments mineurs effectuée à la microsonde (Cuif and Dauphin, 1998) et des analyses en spectroscopie aux rayons X (Spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X, XANES, « *X-ray Absorption Near Edge Structure* ») mettent en évidence des propriétés chimiques propres à chaque type de microstructure (Cuif et al., 2003). Les microstructures sont présentes dans toutes les espèces mais diffèrent en taille et en proportions relatives au sein des structures morphologiques macrométriques. Ces deux types de cristaux sont le résultat de deux modes de précipitation différents (Juillet-Leclerc et al., 2009).

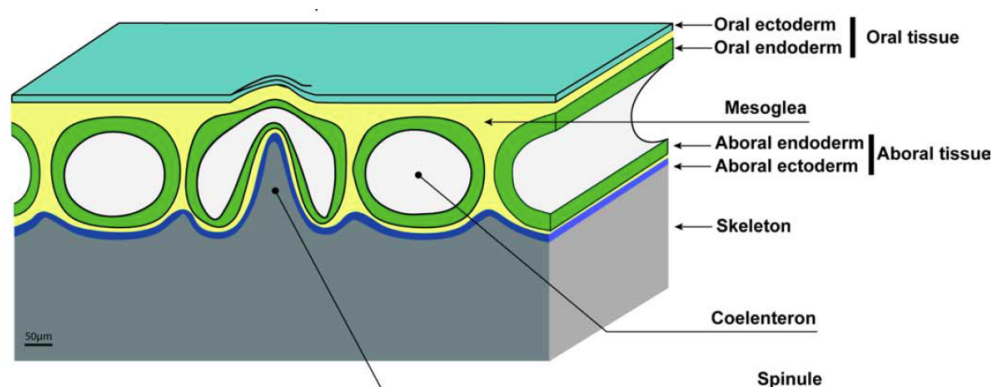


Figure 80 : Schéma représentant des polypes réunis par le tissu du coenosarc (Allemand et al., 2004). Le polype est composé d'une couche cellulaire externe ou ectoderme, et une interne ou endoderme. L'endoderme définit la cavité gastrique de l'animal et l'ectoderme est impliqué dans la formation du squelette du corail (Allemand et al., 2004).

D'un point de vue physiologique, la calcification du squelette a lieu dans un espace extracellulaire à l'interface de la matrice minérale du squelette et de l'épithélium calicoblastique (Figure 80). Cet espace serait rempli d'un matériel contenant les éléments nécessaires à la bioprécipitation, transportés depuis l'eau de mer activement (Meibom et al., 2006) et passivement à travers les membranes cellulaires (Allemand et al., 2004). Bien que la composition et le rôle exact de cet espace soit encore inconnu (Cuif and Dauphin, 2005; Rollion-Bard et al., 2011; Meibom et al., 2006), des études microscopiques montrent une forte cohérence morphologique

entre l'interface du squelette d'aragonite et la morphologie cellulaire de l'épithélium calicoblastique (Tambutté et al., 2007).

Malgré le nombre croissant d'études, le mode de formation du squelette aragonitique des Scléractiniaires reste pour l'instant encore inconnu, et ceci est particulièrement vrai pour les coraux profonds. Peu d'études portent sur l'organisation du squelette de *Lophelia pertusa* et de *Madrepora oculata*. En revanche l'analyse des isotopes stables de l'oxygène et du bore de *Lophelia pertusa*, à l'échelle micrométrique, a contribué de façon significative dans la compréhension des mécanismes de bioprécipitation de ces coraux profonds (Blamart et al., 2005, 2007; Rollion-Bard et al., 2003a, 2010).

Au microscope, *Lophelia pertusa* se caractérise par des COC plutôt arrondis (Figure 81). Les fibres aragonitiques se regroupent pour former des gerbes de microcristaux tous parallèles (Cuif and Dauphin, 1998, Rollion-Bard et al., 2003; Rollion-Bard et al., 2010) (Figure 81). Au sein des fibres se trouve un anneau de cristaux qui a des propriétés géochimiques très similaires à celles des COC (e.g. « EMZ-like » ; Blamart et al., 2007; Rollion-Bard et al., 2010) (Figure 82). Ces études mettent en évidence l'hétérogénéité du matériel carbonaté. Pour les isotopes du carbone, de l'oxygène et du bore, les fibres ont des compositions isotopiques enrichies en comparaison avec les COC (Blamart et al., 2005, 2007; Emiliani et al., 1978; Rollion-Bard et al., 2003a, 2010) (Figure 82). La présence de signatures isotopiques différentes entre les structures microscopiques résulte de la présence de conditions et de processus de bioprécipitation différents (Blamart et al., 2005, 2007; Emiliani et al., 1978; Rollion-Bard et al., 2003a, 2010).

Pour *Madrepora oculata*, aucune étude détaillée n'est actuellement disponible dans la littérature. Une première étude de la composition chimique du mucus de cette espèce montre une image d'une coupe transversale d'un polype (Figure 83) qui met en évidence la présence de deux types de cristaux d'aragonite : des cristaux qui réfléchissent la lumière au niveau de l'interface entre le squelette et l'intérieur du polype et qui correspondraient à une région riche en COC et des cristaux allongés d'aragonite qui réfléchissent moins la lumière et qui se distribuent dans toute l'épaisseur de la paroi (Reitner, 2005) (Figure 83).

L'ensemble de ces études met en évidence des morphologies différentes entre les espèces aux échelles macro et microstructurale. A cela s'ajoutent des variations importantes dans les valeurs isotopiques qui sont observées même si le mode d'échantillonnage, la localisation et la profondeur est identique pour tous les coraux étudiés (Land et al., 1975). Du fait que les caractéristiques morphologiques aient été utilisées pour établir la taxonomie des coraux, chaque espèce sera caractérisée par une composition isotopique qui dépendra fortement de sa

morphologie et, en définitive, de sa composition microstructurale en COC et fibres (A. Juillet-Leclerc, communication personnelle).

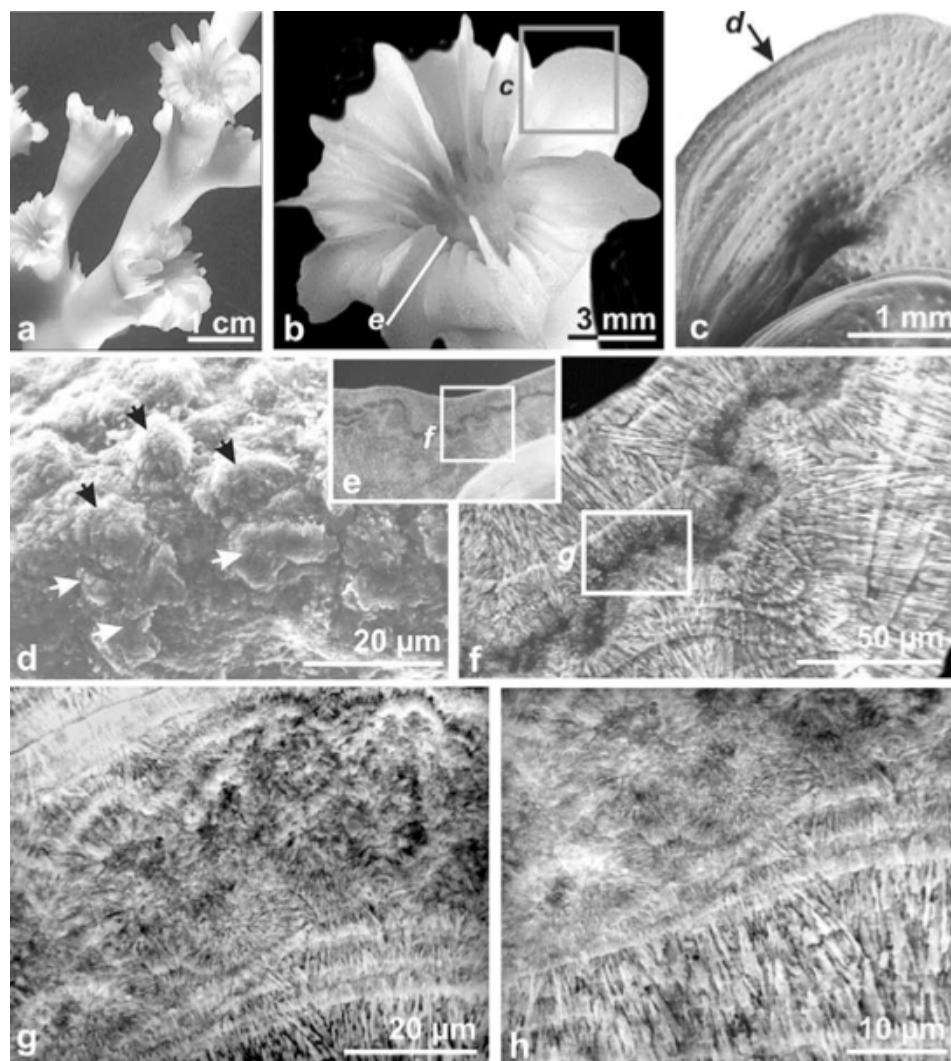


Figure 81 :Organisation microstructurale de *Lophelia pertusa* (Rollion-Bard et al., 2010). (A) Vue générale de deux branches de *Lophelia pertusa* prélevés en mer de Norvège à 800 m de profondeur. (B) Vue du polype de *Lophelia pertusa*, notamment des septes et du calice, et illustration de l'aire d'étude. (C) Morphologie d'une septe. On aperçoit des bandes de croissance ainsi que des granules clairsemés sur la paroi de la septe. Une zone riche en COC, située le long de l'axe central du sommet de la septe qui correspond à une phase d'accrétion rapide (D) du squelette de *Lophelia pertusa* est signalé par une flèche et la lettre « d ». (E) Section perpendiculaire à l'axe de croissance d'une septe. Localisation des figures F-H. (F) Section polie d'une septe : des fibres sont insérées entre les COC localisés dans l'axe de croissance du septum (lettre « d » dans la figure C). (G et H) Grossissement de la zone de contact entre les COC et les fibres.

3. Influence de l'effet vital des coraux profonds sur la reconstitution du pH de l'eau de mer

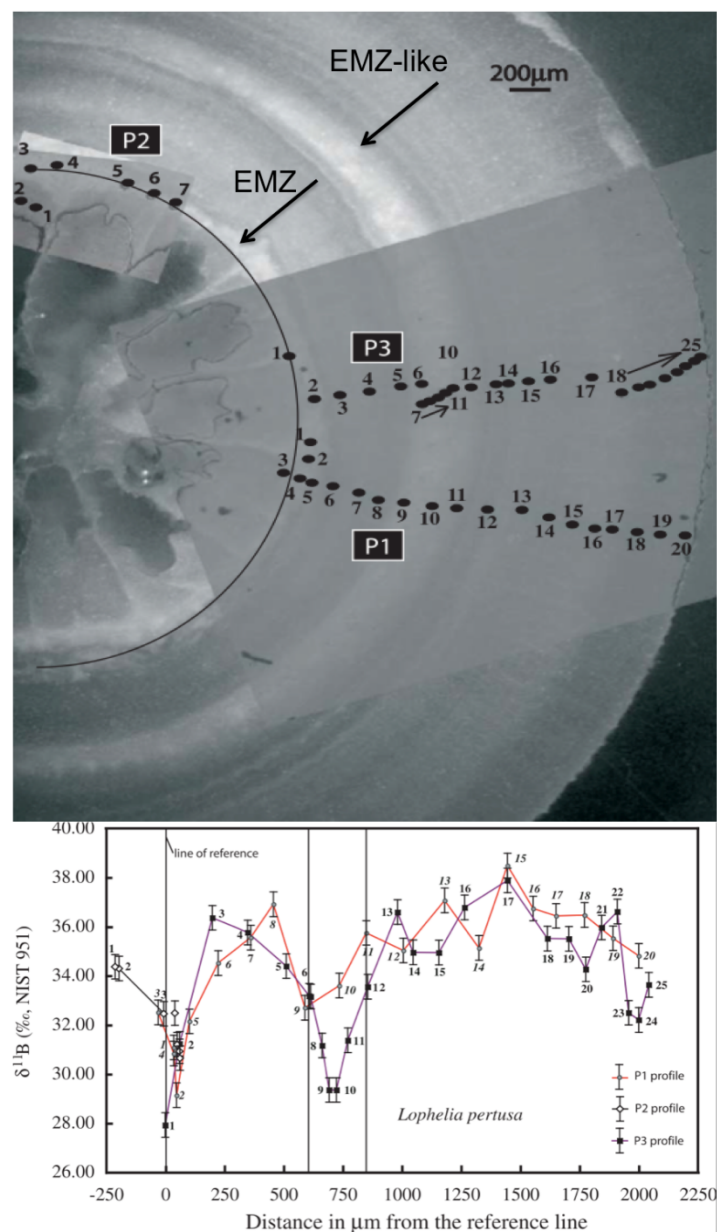
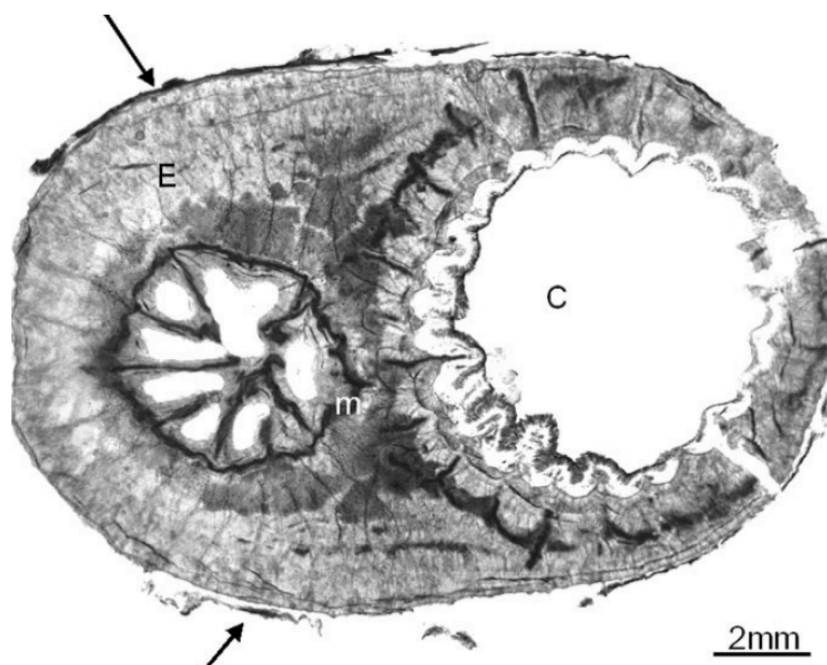


Figure 82 : Localisation de la région riche en COC de *Lophelia pertusa* (Blamart et al., 2007). En haut, image en microscopie photonique à lumière réfléchie d'une coupe transversale d'un polype de *Lophelia pertusa*. A centre, au niveau des septes, le carbonate est plus clair que le reste de la paroi du polype, et correspond aux COC. Dans la paroi, un anneau a la même réflexion lumineuse que les COC. En bas, les profils de la composition isotopique en bore mesurée par microsonde SIMS dont les points d'analyse sont indiqués sur la photo supérieure, correspondent à des valeurs basses de $\delta^{11}\text{B}$ pour les mesures correspondantes à cet anneau et aux COC (Blamart et al., 2007).

Figure 83 : Section transversale d'un polype de *Madrepora*. Les zones foncées sont des cristaux d'aragonite microcristallins. Les zones claires sont des agrégats de fibres d'aragonite. L'épithèque est recouverte d'une couche cellulaire épithéliale (flèches). E : fibres d'aragonite dans l'épithèque, m : aragonite microcristalline, c : corallite (Reitner, 2005).



3.5.2 L'effet vital induit par la présence de microstructures coralliennes

Dans un premier temps, j'ai observé la présence d'un fort effet vital chez les espèces *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* prélevés en mer de Norvège. En effet, la reconstitution du pH à partir des isotopes du bore a été réalisée de façon à étudier l'éventuelle influence d'autres facteurs, notamment de la température, sur le $\delta^{11}\text{B}$. Les isotopes du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) ont été mesurés en premier abord pour la détermination de l'effet Suess : l'émission de CO_2 atmosphérique due à l'utilisation des combustibles fossiles allège la signature isotopique en carbone du CO_2 qui pénètre dans l'océan (Swart et al., 2010).

Or les isotopes de l'oxygène ($\delta^{18}\text{O}$), systématiquement mesurés avec ceux du carbone du squelette des coraux profonds, covarient très fortement avec $\delta^{13}\text{C}$. Une telle covariation généralement attribuée à un fractionnement isotopique d'origine cinétique, a été considérée comme un effet vital sur les isotopes du squelette des coraux symbiotiques (McConnaughey, 1989a, 1989b). De plus, les rapports de U/Ca, Mg/Ca et Li/Ca des mêmes échantillons ont également révélé des covariations préalablement interprétées comme étant causées par un effet vital (Shirai et al., 2005; Sinclair et al., 2006).

Il convient de tenir compte des effets vitaux : à la fois à l'échelle macroscopique (e.g. prenant compte de grandes quantités de matériel) et à l'échelle microscopique (e.g. visant les structures microscopiques du squelette carbonaté du corail). Au cours de ces dernières années, le développement de techniques comme la microsonde SIMS (Rollion-Bard, 2001) ou l'ablation laser (Case et al., 2010 ; Montagna et al., 2005, 2014) ont permis d'analyser séparément la composition biogéochimique des microstructures COC et des fibres.

*Mise en évidence de la présence d'un effet vital sur les échantillons de *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* de la mer de Norvège*

Les profils de $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ des échantillons de *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* de la mer de Norvège présentent de grandes variations (Figures 84 et 85). Pour *Madrepora oculata* (n = 138), les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ (VPDB) sont comprises entre -5,49 ‰ à -0,51 ‰ et entre 0,32 ‰ et 3,01 ‰ pour le $\delta^{18}\text{O}$ (VPDB) (Figure 84A). Pour *Lophelia pertusa* (n = 55), la variabilité du signal est plus faible, entre -9,18 ‰ et -6,26 ‰ pour le $\delta^{13}\text{C}$ (VPDB) et entre -0,55 ‰ et 0,73 ‰ pour $\delta^{18}\text{O}$ (VPDB) (Figure 84B).

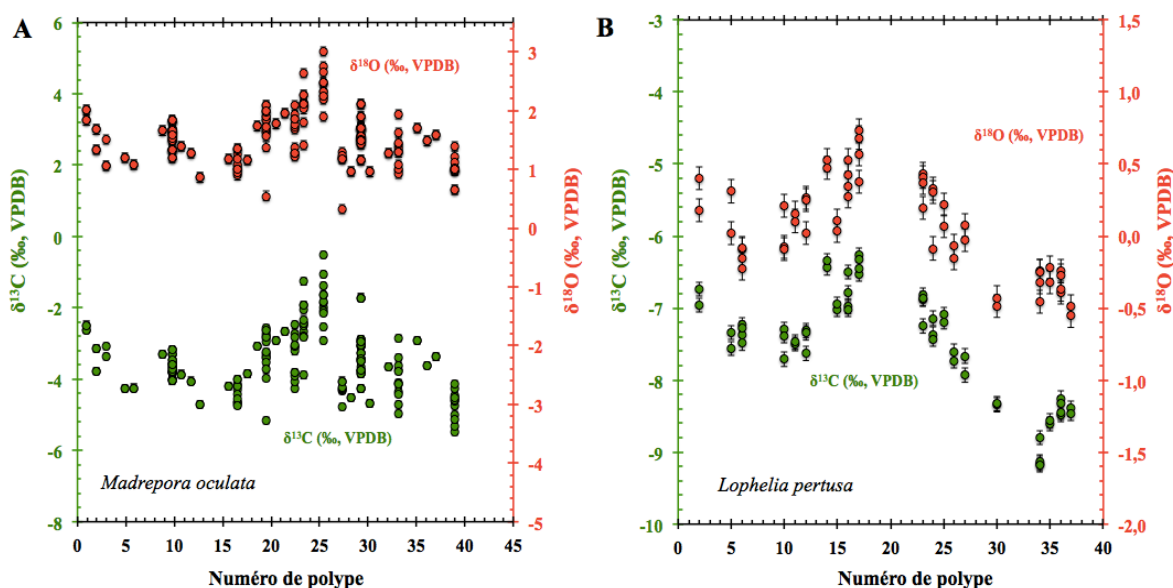


Figure 84 : Mesures isotopiques de $\delta^{13}\text{C}$ (‰, VPDB) (vert) et $\delta^{18}\text{O}$ (‰, VPDB) (rouge) des coraux *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* prélevés en mer de Norvège. Chaque point représente une mesure isotopique. Les points multiples qui correspondent à de multiples échantillons prélevés sur un même polype qui indiquent leur variabilité isotopique. Les barres d'erreur des deux échantillons correspondent à 0,08 ‰ pour $\delta^{18}\text{O}$ et à 0,1 ‰ pour $\delta^{13}\text{C}$, mais en raison de l'échelle présentée les barres d'erreur sont inférieures à la taille des points dans le cas de *Madrepora oculata*.

3. Influence de l'effet vital des coraux profonds sur la reconstitution du pH de l'eau de mer

Cette large distribution du signal $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ ne peut pas être d'origine environnementale. D'une manière générale, les coraux profonds vivent dans des conditions constantes et, n'étant pas symbiotiques, on peut donc supposer que ces variations proviennent des mécanismes de biominéralisation du corail.

La variabilité maximale de $\delta^{13}\text{C}$ de l'eau de mer ($\delta^{13}\text{C}_{\text{EDM}}$) mesurée en surface de la mer de Norvège est de $1,1 \pm 0,04 \text{ ‰}$ et diminue en profondeur (Gislefoss et al., 1998) (Figure 85A). Au printemps et en automne, la productivité primaire provoque l'augmentation de $\delta^{13}\text{C}_{\text{EDM}}$ de l'eau de surface et la variation de l'épaisseur de la couche de mélange (Gislefoss et al., 1998 ; Falck et Anderson, 2005 ; Nilsen et Falck, 2006), mais ces phénomènes ne peuvent expliquer la variabilité de 5 ‰ et 3 ‰ en $\delta^{13}\text{C}$ mesuré sur *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa*, respectivement.

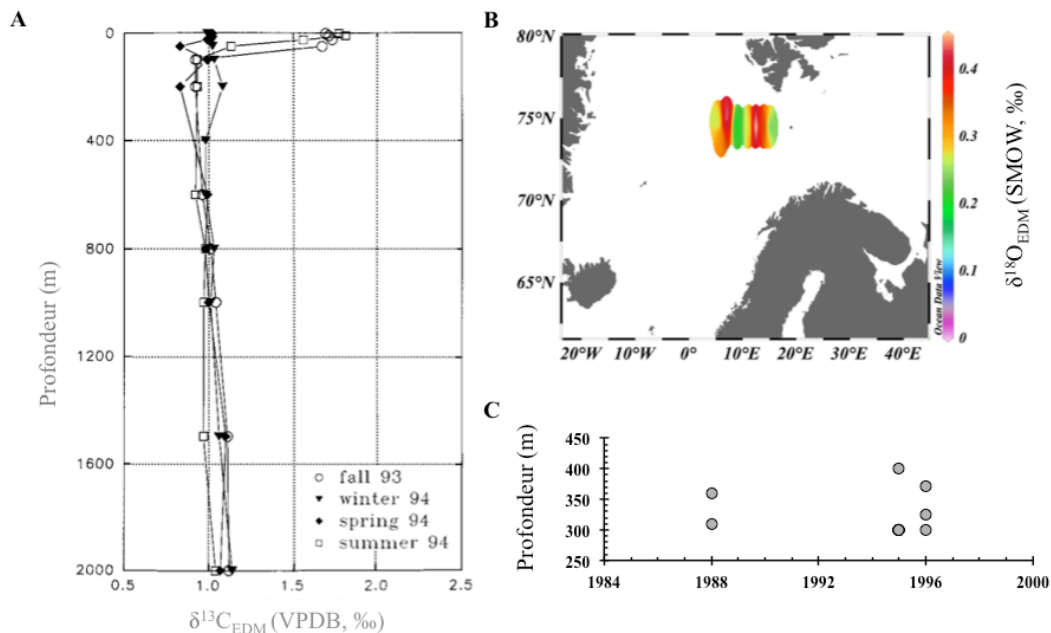


Figure 85 : (A) Données de $\delta^{13}\text{C}$ de l'eau de mer ($\delta^{13}\text{C}_{\text{EDM}}$) en mer de Norvège (Gislefoss et al., 1998). La variabilité de $\delta^{13}\text{C}_{\text{EDM}}$ est maximale en surface et dans la couche de mélange, mais est considérablement réduite aux alentours de 300 m de profondeur (Gislefoss et al., 1998). (B) Localisation et gamme de variabilité de $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer ($\delta^{18}\text{O}_{\text{EDM}}$) (GISS Database) (Schmidt et al., 1999). (C) Profondeur et date des prélèvements d'échantillons d'eau de mer pour la détermination de $\delta^{18}\text{O}_{\text{EDM}}$ (GISS Database) (Schmidt et al., 1999).

3. Influence de l'effet vital des coraux profonds sur la reconstitution du pH de l'eau de mer

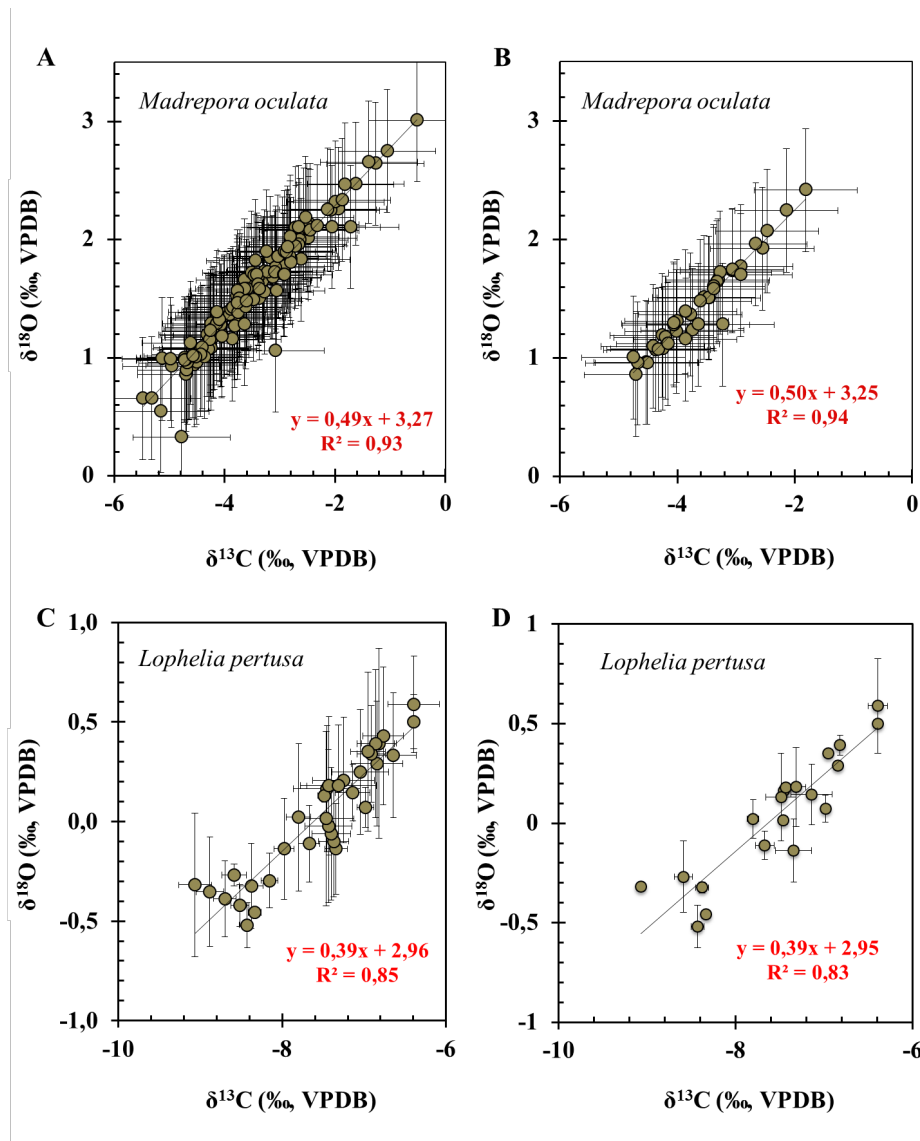


Figure 86 : Corrélations $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ (‰, VPDB) mesurées sur *Madrepora oculata* (A et B) et *Lophelia pertusa* (C et D) prélevés en mer de Norvège. Chaque point correspond à un échantillon (e.g. deux polypes dans le cas de *Madrepora oculata* et un polype dans le cas de *Lophelia pertusa*). Les graphes A et C correspondent à la totalité des mesures isotopiques réalisées ($n = 138$ pour *Madrepora oculata* et $n = 55$ pour *Lophelia pertusa*). A droite, les images C et D correspondent à la moyenne des mesures réalisées pour chaque échantillon, puis à une interpolation linéaire dans le but d'obtenir le même nombre de mesures que $\delta^{11}\text{B}$. L'incertitude de $\delta^{18}\text{O}$ (‰, VPDB) et $\delta^{13}\text{C}$ (‰, VPDB) est calculée à partir de la moyenne des écarts types pour chaque échantillon. Ainsi, l'incertitude de $\delta^{18}\text{O}$ (‰, VPDB) et $\delta^{13}\text{C}$ (‰, VPDB) est de 0,52 ‰ et 0,88 ‰ (2σ) pour *Madrepora oculata*. Pour *Lophelia pertusa*, l'incertitude calculée par la moyenne des écarts types pour chaque échantillon est de 0,47 ‰ et 0,24 ‰ pour $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$, respectivement. Cependant, sur les graphes C et D de *Lophelia pertusa* seuls les écarts types (2σ) de 2 mesures sont représentés.

La variabilité de $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer ($\delta^{18}\text{O}_{\text{EDM}}$) en mer de Norvège est de l'ordre de $\pm 0,3 \text{ ‰}$ (Schmidt et al., 1999) (Figure 85B). Cette valeur de $\delta^{18}\text{O}_{\text{EDM}}$ a été obtenue en moyennant toutes les valeurs de $\delta^{18}\text{O}_{\text{EDM}}$ publiées dans la base de données GISS (« *Global Seawater Oxygen-18 Database* »)¹² (Schmidt et al., 1999) pour la région de la mer de Norvège, car aucun enregistrement temporel continu n'est actuellement disponible pour cette zone (Schmidt et al., 1999) (Figure 85C). La valeur de $\delta^{18}\text{O}$ du squelette des coraux profonds est susceptible de renseigner sur la température et la salinité de l'eau de mer (Smith et al., 2000; Lutringer-Paquet, 2005). Une variabilité de 3 ‰ et 1 ‰ pour *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* impliquerait un changement de température de l'ordre de 15°C et 5°C, respectivement (Kim et al., 2007). Or, en mer de Norvège, à 340 m de profondeur, des variations de seulement $\pm 2^\circ\text{C}$ et $\pm 0,2$ en salinité sont attendues d'après les bases de données CARINA et GLODAP (Carbon Dioxide Information Analysis Center, 2012; Key et al., 2004).

Dès les années 1970, une large variation des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ d'aragonite provenant de squelettes de coraux symbiotiques comparées aux valeurs d'aragonite inorganique de l'ordre de 4 ‰, a été observée à échelle macroscopique (Weber et Woodhead, 1972). Cette gamme de variation correspondrait à une variation de la température de l'eau de mer supérieure à 15°C (Kim et al., 2007) alors que la variation réelle observée n'est que de 4°C (Weber et Woodhead, 1972). Une telle variabilité peut être observée pour tous les types de coraux venant de toutes latitudes, longitudes et profondeurs (Adkins et al., 2003; Blamart et al., 2005, 2007; Lopez Correa et al., 2010; Land et al., 1975; Rollion-Bard et al., 2003a, 2010; Smith et al., 2000). Les gammes de variabilité de $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ semblent différer entre les espèces et même entre individus d'une même espèce (Figures 86 et 87). Les raisons de cette divergence sont encore mal comprises, mais soulignent l'importance de contraindre l'effet vital lié à l'existence de dépôts différents au sein du squelette corallien.

Par ailleurs, les isotopes stables $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ ont la particularité d'être linéairement et positivement corrélés (Weber et Woodhead, 1972 ; Emiliani et al., 1978) (Figures 84 et 86), en particulier dans le cas des coraux profonds (Smith et al., 2000 ; Adkins et al., 2003 ; Rollion-Bard et al., 2003a, 2010 ; Blamart et al., 2005, 2007; Lopez Correa et al., 2010) (Figures 84, 86 et 87). La corrélation linéaire entre $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ a été dès les premières mesures expliquée par un fractionnement cinétique lié au mode de dépôt de l'aragonite (McConnaughey, 1989a, 1989b). Aujourd'hui, de nombreuses études effectuées sur les coraux profonds montrent de larges variations des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ en fonction de la microstructure, surtout les fibres, aussi bien au niveau microscopique que macroscopique et mettent en évidence la présence d'un effet

¹² Base de données GISS : <http://data.giss.nasa.gov/o18data/>

3. Influence de l'effet vital des coraux profonds sur la reconstitution du pH de l'eau de mer

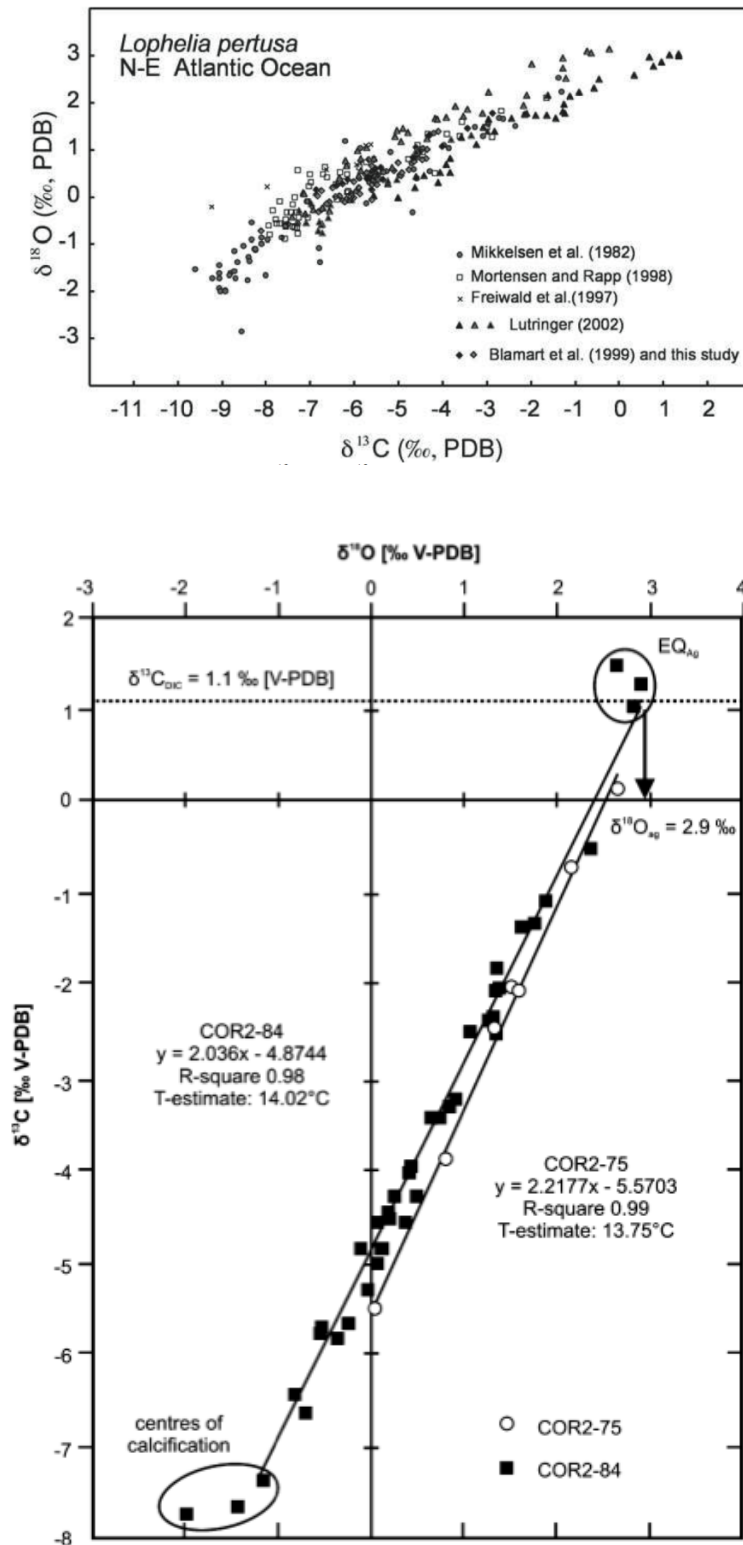


Figure 87 : Relation entre le $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ (‰, VPDB) de *Lophelia pertusa* à échelle macrométrique (en haut, Blamart et al., 2005) et micrométrique (bas, Lopez Correa et al., 2010). En haut, les échantillons proviennent de la région nord-Atlantique est (losanges : Porcupine-Rockall, en mer d'Irlande ; ronds et carrés : Talus continental norvégien (Blamart et al., 2005). En bas, étude à échelle microscopique de $\delta^{13}\text{C}$ et de $\delta^{18}\text{O}$ de *Lophelia pertusa* provenant de la mer Méditerranée (Lopez Correa et al., 2010). Les deux échantillons présentent des gammes de variabilité de $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ différentes. La corrélation linéaire ($r^2 = 0,98$) montre des échantillons dont la signature isotopique $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ très positive est proche de la valeur de l'équilibre isotopique avec l'eau de mer (EQ_{ag}). La température a été estimée à partir de la méthodologie proposée par Smith et al. (2000) (Lopez Correa et al., 2010).

3. Influence de l'effet vital des coraux profonds sur la reconstitution du pH de l'eau de mer

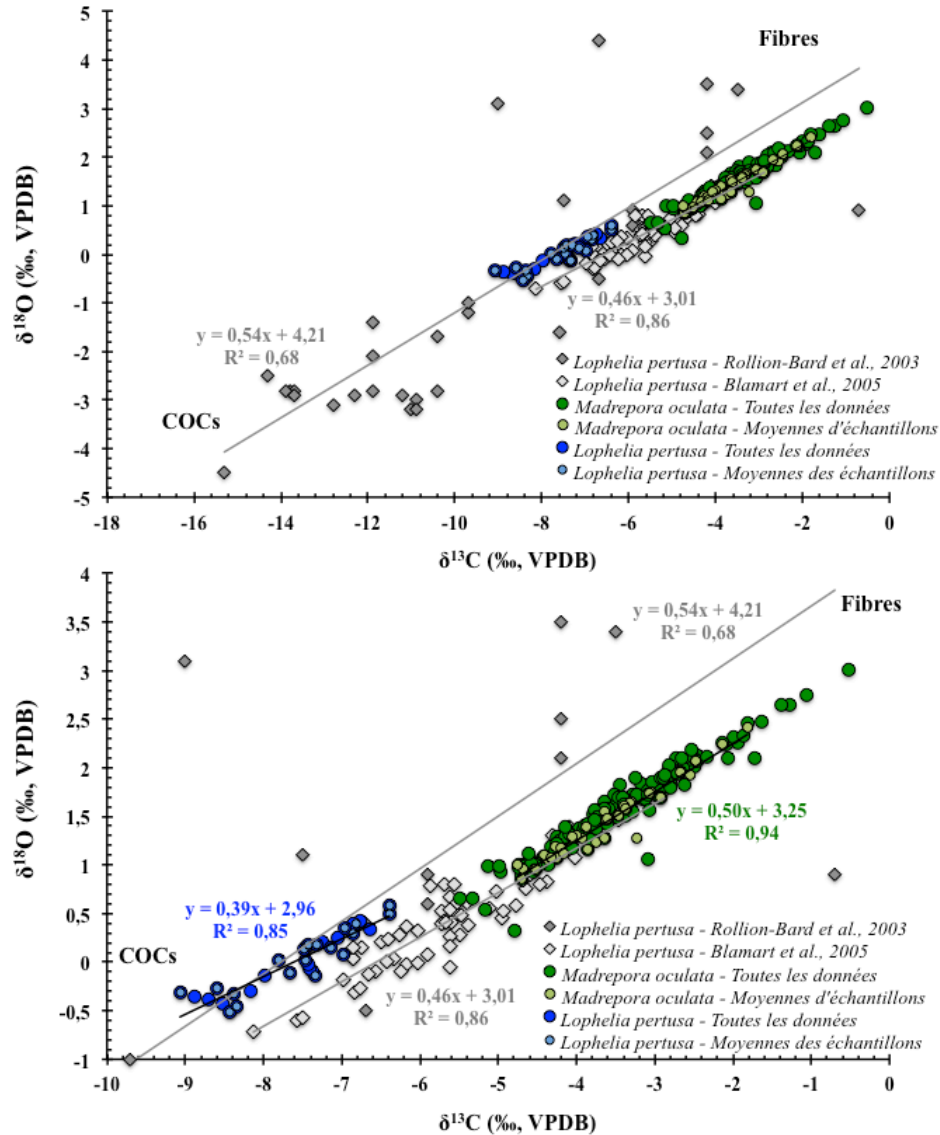


Figure 88 : Comparaison de la corrélation $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ (‰, VPDB) des échantillons *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* prélevés en mer de Norvège avec celles provenant de la littérature (Rollion-Bard et al., 2003a, 2010 ; Blamart et al., 2005). Les échantillons possèdent des gammes de variation de $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ différentes : *Madrepora oculata* est caractérisée par des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ enrichies. Les exemples provenant de la littérature correspondent à des échantillons de *Lophelia pertusa*, dont l'étude isotopique a été faite à échelle microscopique par microsonde SIMS (Rollion-Bard et al., 2003a, 2010 ; Blamart et al., 2005). Les valeurs les plus appauvries correspondent aux échantillons mesurés à l'emplacement des COC, les plus éloignés de l'équilibre isotopique (Rollion-Bard et al., 2003a, 2010 ; Blamart et al., 2005). Le graphe du bas correspond à un agrandissement du graphe supérieur. L'incertitude de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ sont de 0,52 ‰ et 0,88 ‰ pour *Madrepora oculata* et de 0,47 ‰ et 0,24 ‰ pour *Lophelia pertusa*, respectivement.

vital lié au mode de dépôt du CaCO_3 (e.g. COC ou fibres aragonitiques) (Rollion-Bard et al., 2003a, 2010 ; Blamart et al., 2005, 2007) (Figure 88). L'emploi du mot cinétique dans ce cas correspond à un processus de dépôt du cristal qui ne correspond pas forcément à un mode de croissance à l'échelle macroscopique, appelé plus généralement soit calcification ou alors extension linéaire (Juillet-Leclerc et Reynaud, 2010).

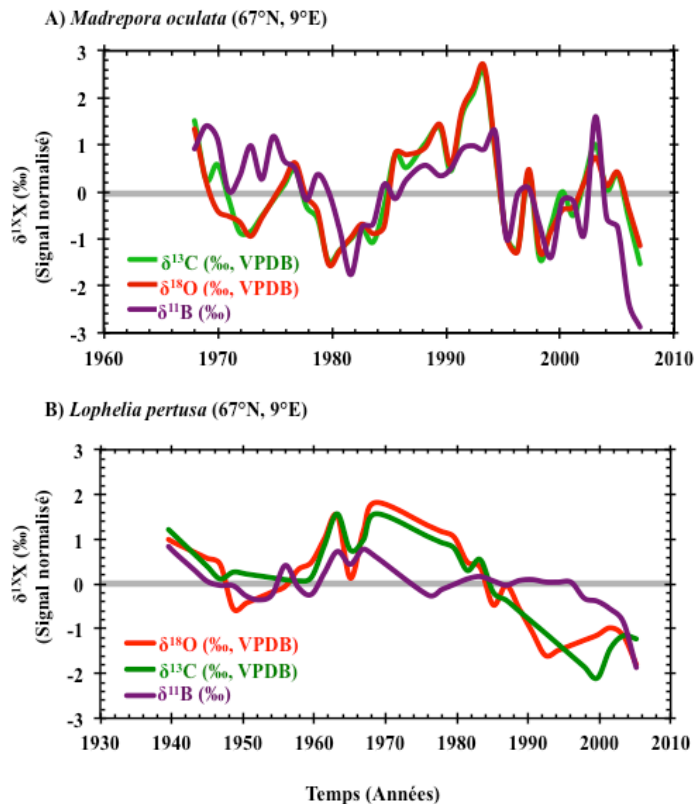
L'hypothèse cinétique d'un mécanisme de dépôt est associée à l'influence du taux de croissance du corail (Emiliani et al., 1978; McConnaughey, 1989a, 1989b). Or, il s'agirait uniquement du taux de croissance des fibres d'aragonite, dont les facteurs qui en sont responsables sont encore mal connus (Turner, 1982). Le dépôt des fibres aragonitiques a lieu en déséquilibre isotopique avec l'eau de mer, le fractionnement isotopique cinétique correspondant à des valeurs $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ basses associées à un dépôt rapide et à des valeurs plus positives, associées à un dépôt plus lent (Figure 87). Les valeurs les plus négatives mesurées pour COC sont attribuées à un dépôt quasi-instantané. Le pH de l'eau de mer, responsable de la spéciation des formes carbonatées dans l'eau de mer, ou encore le pH au niveau de l'espace de calcification (Adkins et al., 2003) pourraient expliquer les faibles valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ dans les COC.

La variabilité des séries temporelles de $\delta^{13}\text{C}$ et de $\delta^{18}\text{O}$ de *Madrepora oculata* et de *Lophelia pertusa* mesurées à l'échelle macroscopique est fortement influencée par un effet vital pour les deux espèces étudiées ($r^2 = 0,93$; $n = 40$ pour *Madrepora oculata* et $r^2 = 0,83$; $n = 34$ pour *Lophelia pertusa*) (Figure 86). Cette corrélation linéaire de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ est bien connue (Emiliani et al., 1978; Smith et al., 2000) (Figures 84, 86 et 87) et indique que le dépôt de l'aragonite dans le squelette corallien ne se fait pas à l'équilibre isotopique avec l'eau de mer (Weber et Woodhead, 1972 ; Emiliani et al., 1978 ; Smith et al., 2000 ; Rollion-Bard et al., 2003a, 2003b ; Lopez Correa et al., 2010). A l'échelle microscopique, la corrélation $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ n'existe qu'au niveau des fibres (Rollion-Bard et al., 2003a ; Blamart et al., 2005). Les COC sont caractérisés par des faibles valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ qui ne s'alignent pas sur la droite de régression $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ (Adkins et al., 2003; Blamart et al., 2005; Rollion-Bard et al., 2010). A l'échelle macroscopique, cet effet n'est pas discernable en raison de la faible quantité relative de COC par rapport aux fibres (Luttringer-Paquet, 2005).

Par ailleurs, la variabilité des séries temporelles de $\delta^{11}\text{B}$ des spécimens de *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* de la mer de Norvège semblent partiellement covarier avec le signal des séries temporelles de $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ dans chacun des échantillons (Figure 89). La gamme de $\delta^{11}\text{B}$ est de 28,24 ‰ à 26,41 ‰ (e.g. un écart de 1,83 ‰) (moyenne = 27,58 ‰, $n = 40$) pour *Madrepora oculata*, et de 25,80 ‰ à 23,16 ‰ (e.g. un écart de 2,64 ‰) (moyenne = 24,99 ‰, $n = 34$) pour *Lophelia pertusa* (Figure 89). Pour une incertitude typique de 0,01 unités de pH pour

0,1‰ en $\delta^{11}\text{B}$ (Pelejero et al., 2005 ; Wei et al., 2009 ; Douville et al., 2010 ; Shinjo et al., 2013), cette variabilité correspond à une variation de pH de l'eau de mer de 0,36 et 0,53 unités de pH respectivement ; de telles variations de pH en 40 et en 67 ans, respectivement, sont trop élevées et irréalistes. Par conséquent, le signal de $\delta^{11}\text{B}$ est fort probablement aussi affecté par un effet vital.

Figure 89 : Séries temporelles des isotopes stables $\delta^{11}\text{B}$ (‰) (violet), $\delta^{18}\text{O}$ (‰, VPDB) (rouge) et $\delta^{13}\text{C}$ (‰, VPDB) pour les échantillons *Madrepora oculata* (en haut) et *Lophelia pertusa* (en bas). Les signaux $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ sont fortement corrélés ($r^2 = 0,93$ et $r^2 = 0,83$ pour les deux espèces). La variabilité du $\delta^{11}\text{B}$ est partiellement expliquée par la variabilité de $\delta^{18}\text{O}$ et de $\delta^{13}\text{C}$, notamment au sein de l'espèce *Madrepora oculata*. L'incertitude de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ est calculée à partir de la moyenne des écarts types pour chaque échantillon. Ainsi, l'incertitude de $\delta^{18}\text{O}$ (‰, VPDB) et $\delta^{13}\text{C}$ (‰, VPDB) est de 0,52 ‰ et 0,88 ‰ (2σ) pour *Madrepora oculata*. Pour *Lophelia pertusa*, l'incertitude calculée par la moyenne des écarts types pour chaque échantillon est de 0,47 ‰ et 0,24 ‰ pour $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$, respectivement.



De même que pour le $\delta^{18}\text{O}$ et le $\delta^{13}\text{C}$, le $\delta^{11}\text{B}$ est influencé par les différents fractionnements isotopiques des microstructures au sein du carbonate du squelette corallien (Rollion-Bard et al., 2003a, 2010 ; Blamart et al., 2005, 2007). Au niveau microscopique, une grande variabilité de l'ordre de 10 ‰ caractérise le squelette des coraux profonds, en particulier *Lophelia pertusa* (Rollion-Bard et al., 2003a, 2010 ; Blamart et al., 2005, 2007) (Figure 90). De façon similaire à $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$, les COC sont caractérisés par des valeurs négatives de $\delta^{11}\text{B}$, contrairement aux fibres aragonitiques (Rollion-Bard et al., 2003a, 2010 ; Blamart et al., 2005, 2007) (Figure 90).

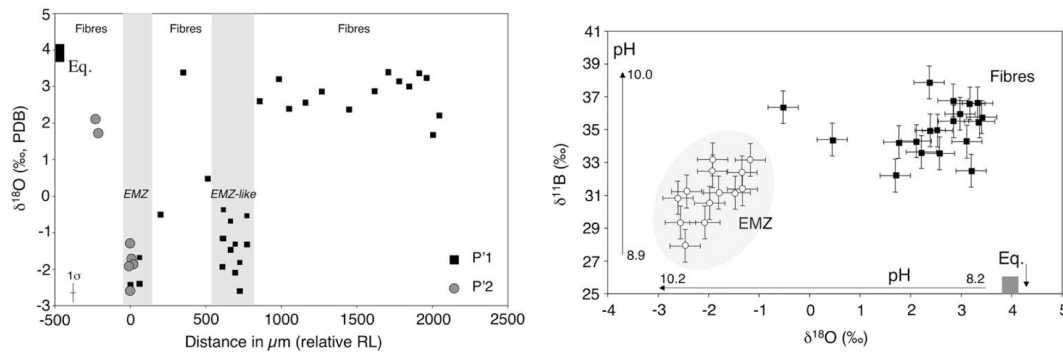


Figure 90 : En haut, variabilité des isotopes de l'oxygène à l'échelle microscopique au sein d'une paroi de polype. Les zones de faible $\delta^{18}\text{O}$ (‰, VPDB) correspondent aux COC (appelée Zone de Minéralisation Précoce ou EMZ dans ce graphe). Ces valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ ont été obtenues par Microsonde SIMS le long de deux trajets analytiques traversant toute l'épaisseur de la paroi du polype. En bas, distribution des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ (‰, VPDB) par rapport au $\delta^{11}\text{B}$ (‰), aussi obtenues par Microsonde SIMS. Les COC ou EMZ semblent être caractérisés par de faibles valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{11}\text{B}$, contrairement aux fibres. Les deux flèches et les valeurs de pH calculées correspondent à l'évolution de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{11}\text{B}$ en fonction de l'augmentation du pH de l'eau de mer. Le rectangle Eq. correspond à l'équilibre avec l'eau de mer calculé pour les compositions isotopiques de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{11}\text{B}$ (Rollion-Bard et al., 2010).

La distribution du $\delta^{11}\text{B}$ en fonction du $\delta^{18}\text{O}$ au sein des microstructures rappelle la corrélation linéaire $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ et suggère un fractionnement isotopique d'origine cinétique similaire pour $\delta^{11}\text{B}$ du squelette corallien (e.g. COC par rapport aux fibres) (Rollion-Bard et al., 2010). La corrélation $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{11}\text{B}$ (mais aussi la corrélation $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{11}\text{B}$) est présente dans les échantillons de *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* de la mer de Norvège, et le coefficient de corrélation (r^2) est de l'ordre de 0,3 (Figure 91). Toutes les corrélations sont au moins significatives à $p = 0,03$, à l'exception de la corrélation $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{11}\text{B}$ ($p = 0,09$) pour *Madrepora oculata* (Figure 91).

Cet effet vital lié à la présence de microstructures au sein du squelette corallien mis en évidence par les isotopes stables est aussi illustré par les concentrations élémentaires de U/Ca, Mg/Ca, Sr/Ca et B/Ca de *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa*. De façon très simplifiée, les fibres des coraux profonds, dont l'espèce *Lophelia pertusa* (Lopez Correa et al., 2010), sont généralement enrichies en U/Ca, Sr/Ca et Ba/Ca alors que les COC sont caractérisés par des concentrations importantes de Mg/Ca, Li/Ca et B/Ca (Sinclair et al., 2005; Montagna et al., 2005, 2008, 2014; Meibom et al., 2006; Shirai et al., 2006; Case et al., 2010; Lopez Correa et al., 2010; Raddatz et al., 2013a, b) (Figure 91, Tableau 10). En particulier, les éléments Mg/Ca et U/Ca sont fortement corrélés selon une hyperbolique ($r^2 = 0,7$ pour *Lophelia pertusa* et *Cladocora caespitosa* (Montagna et al., 2005 ; Lopez Correa et al., 2010) (Figure 92) ; aussi bien chez les

3. Influence de l'effet vital des coraux profonds sur la reconstitution du pH de l'eau de mer

coraux profonds (Shirai et al., 2005 ; Sinclair et al., 2006 ; Lopez Correa et al., 2010) que les coraux tropicaux (Sinclair et al., 2006). Un enrichissement en Mg/Ca et en conséquence un appauvrissement en U/Ca indiquent la contribution de COC (Montagna et al., 2005, 2008 ; Sinclair et al., 2006 ; Lopez Correa et al., 2010). De telles corrélations existent pour les échantillons *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* prélevés en mer de Norvège (Figure 93).

Les moyennes de Mg/Ca (mmol.mol^{-1}) sont $3,05 \pm 0,15$ (2σ) pour *Madrepora oculata* et $3,56 \pm 0,44$ (2σ) pour *Lophelia pertusa* (Figure 93). Les données de Mg/Ca sont comparables aux données d'analyses de la concentration élémentaire en solution apportées par Case et al. (2010) où Mg/Ca varie de 1,77 à 3,51 mmol.mol^{-1} pour *Desmophyllum dianthus*. Pour *Lophelia pertusa*, le Mg/Ca est de 3,21 mmol.mol^{-1} (Case et al., 2010) et de 2,96 à 4,7 mmol.mol^{-1} (Raddatz et al., 2013b). Ces valeurs sont comprises dans la gamme de variabilité de Mg/Ca mesuré en solution sur *Lophelia pertusa* par Montagna et al., 2014.

Tableau 10 : Récapitulatif des teneurs en B/Ca, Mg/Ca, Sr/Ca, U/Ca et P/Ca de *Cladocora caespitosa* (adapté de Montagna et al., 2008).

| Microstructure | Elément | Distribution | Microstructure |
|--|---------|--------------|--------------------|
| Centres de Calcification (COC) ou Zone de Minéralisation Précoce (EMZ) | B/Ca | \geq | Fibres d'aragonite |
| | Mg/Ca | $>$ | |
| | Sr/Ca | $<$ | |
| | U/Ca | $<$ | |
| | P/Ca | $>$ | |

Au niveau microscopique, Montagna et al. (2014) ont aussi mesuré à l'échelle microscopique, un échantillon de *Madrepora oculata*, ayant un rapport Mg/Ca de $3,24 \pm 0,18$ mmol/mol pour les fibres et $4,09 \pm 0,25$ mmol.mol^{-1} pour les COC. Pour *Lophelia pertusa*, la gamme de variabilité interne au polype de Mg/Ca est de 2,2-6,0 mmol.mol^{-1} , d'après la variabilité maximale de deux tracés d'ablation laser (Lopez Correa et al., 2010). Chez *Cladocora caespitosa* Mg/Ca varie entre 2,3 et 3,4 mmol.mol^{-1} (Montagna et al., 2008). En ce qui concerne *Desmophyllum dianthus*, les analyses microscopiques sur un tracé d'ablation laser montrent une concentration typique de $2,8 \pm 0,1$ mmol.mol^{-1} (Anagnostou et al., 2011). De manière générale, pour plusieurs espèces de coraux profonds, mais principalement *Desmophyllum dianthus*, Mg/Ca peut varier de 27 % au sein d'un individu (Case et al., 2010).

3. Influence de l'effet vital des coraux profonds sur la reconstitution du pH de l'eau de mer

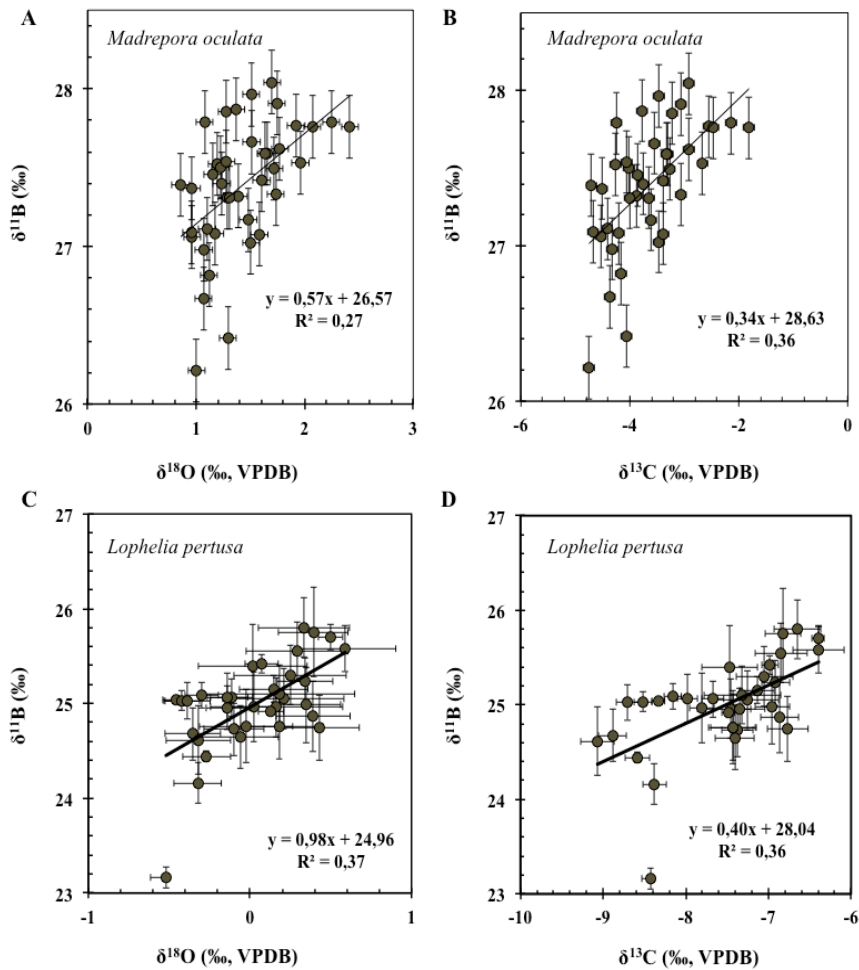


Figure 91 : Corrélations $\delta^{11}\text{B}$ - $\delta^{18}\text{O}$ (A et C) et $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{11}\text{B}$ (B et D) des colonies *Madrepora oculata* (A et B) et *Lophelia pertusa* (C et D) prélevés en mer de Norvège. Chaque point correspond à un échantillon (e.g. deux polypes dans le cas de *Madrepora oculata* et un polype dans le cas de *Lophelia pertusa*). L'incertitude de $\delta^{11}\text{B}$ (‰) est de 0,2 ‰. L'incertitude de $\delta^{18}\text{O}$ (‰, VPDB) et de $\delta^{13}\text{C}$ (‰, VPDB) est calculée à l'aide de la moyenne des écarts types pour chaque échantillon. Ainsi, l'incertitude de $\delta^{18}\text{O}$ (‰, VPDB) et $\delta^{13}\text{C}$ (‰, VPDB) est de 0,52 ‰ et 0,88 ‰ (2σ) pour *Madrepora oculata*. Pour *Lophelia pertusa*, l'incertitude calculée à l'aide de la moyenne des écarts types pour chaque échantillon est de 0,47 ‰ et 0,24 ‰ pour $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$, respectivement. Cependant, sur les graphes C et D de *Lophelia pertusa* seuls les écarts types (2σ) après 2 mesures sont représentés. La signification des corrélations calculée par un test de Student est la suivante : A : $p = 0,09$; B : $p = 0,02$; C : $p = 0,03$; D : $p = 0,03$.

3. Influence de l'effet vital des coraux profonds sur la reconstitution du pH de l'eau de mer

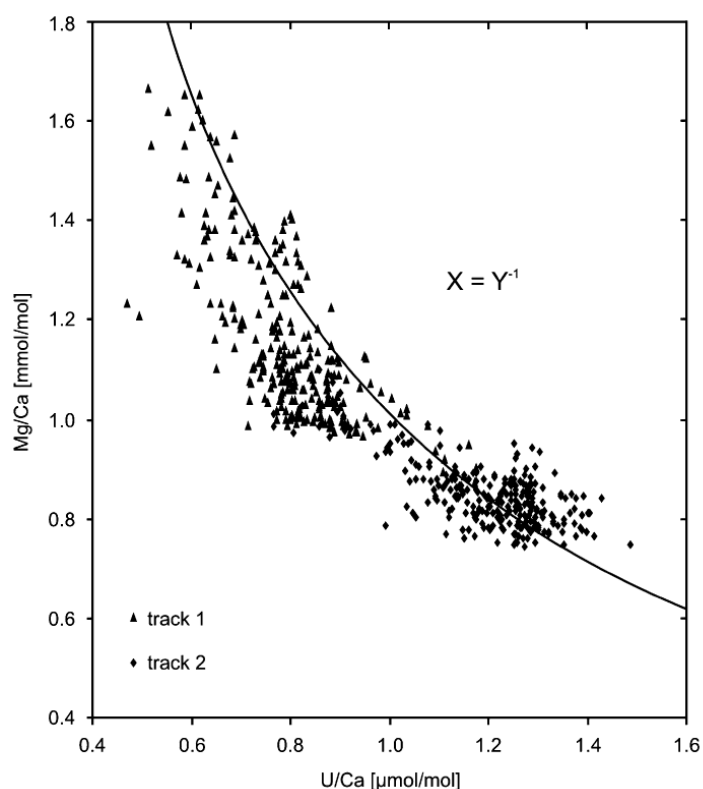
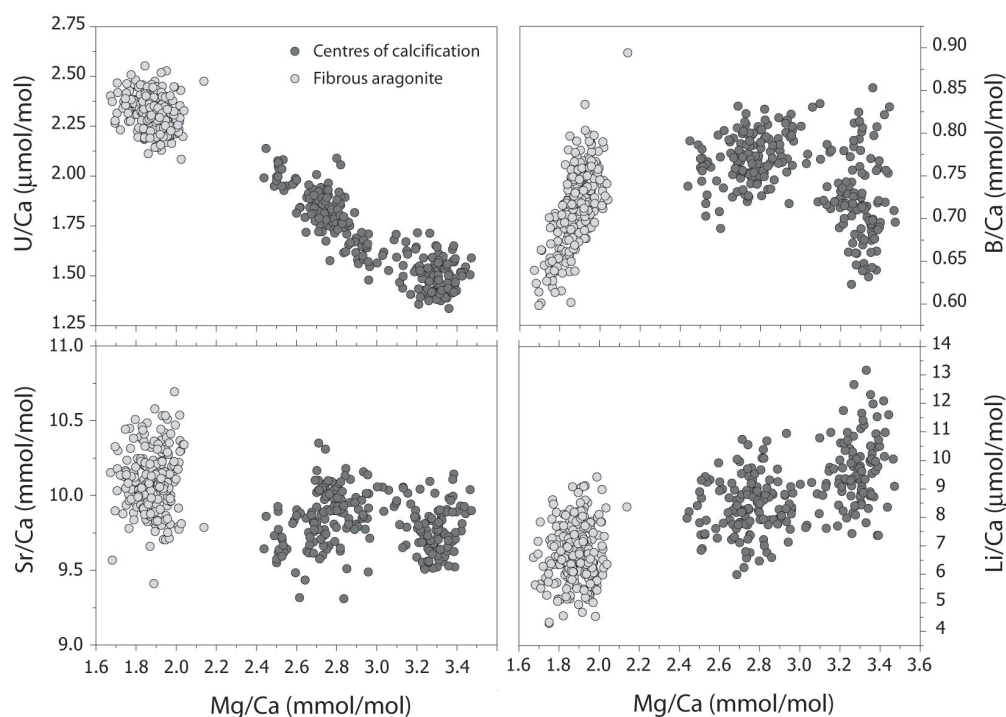


Figure 92 : En haut, relations de corrélation entre Mg/Ca et U/Ca, Sr/Ca, B/Ca et P/Ca à échelle micrométrique dans le corail *Cladocora caespitosa*. Les données ont été obtenues par ablation laser et analysées par ICP-QMS. Les COC sont significativement enrichis en Mg/Ca et P/Ca et appauvris en U/Ca en comparaison avec les fibres (Montagna et al., 2008). A gauche, corrélation hyperbolique entre les rapports de Mg/Ca et U/Ca dans le squelette de *Lophelia pertusa* (Lopez Correa et al., 2010). Les triangles et les points correspondent à deux transects d'ablation laser (« track » 1 et 2). Les valeurs de Mg/Ca et U/Ca sont normalisées à la moyenne générale de chacun des éléments (Lopez Correa et al., 2010).

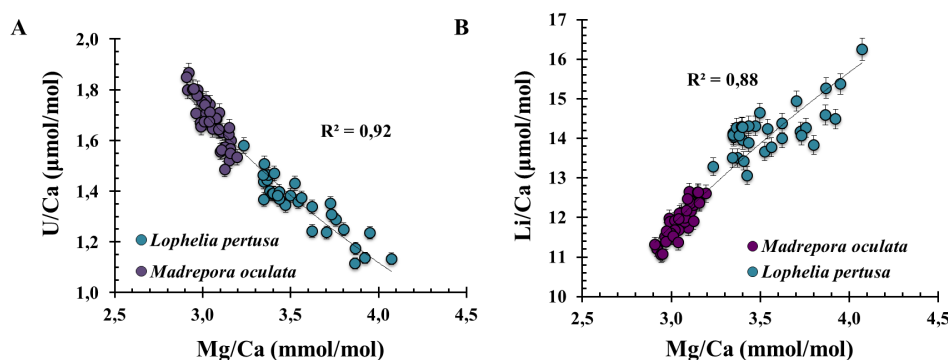


Figure 93 : (A) Corrélation hyperbolique entre les rapports de concentrations élémentaires Mg/Ca (mmol/mol) et U/Ca ($\mu\text{mol}.\text{mol}^{-1}$) pour les échantillons *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* prélevés en mer de Norvège. La globalité des données montrent une forte corrélation à $r^2 = 0,92$, mais individuellement, les corrélations sont moins importantes ($r^2 = 0,77$ et $r^2 = 0,82$ pour *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa*, respectivement). (B) Corrélation entre les rapports de concentrations élémentaires de Li/Ca ($\mu\text{mol}.\text{mol}^{-1}$) et Mg/Ca (mmol/mol) pour les échantillons *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa*. La globalité des données montrent une forte corrélation $r^2 = 0,88$, mais individuellement, les corrélations sont moins importantes ($r^2 = 0,78$ et $r^2 = 0,50$ pour *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa*, respectivement). Les incertitudes sont les suivantes : 2 % (2σ) pour U/Ca ; 0,7 % (2σ) pour Mg/Ca et 3,4 % (2σ) pour Li/Ca.

Les valeurs moyennes de U/Ca ($\mu\text{mol}.\text{mol}^{-1}$) sont de $1,68 \pm 0,19$ (2σ) et de $1,34 \pm 0,22$ (2σ) pour *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* (Figure 93). Ces données sont comparables à la littérature à l'échelle macroscopique (1,13 à $1,9 \mu\text{mol}.\text{mol}^{-1}$) (Raddatz et al., 2013a) et microscopique. En effet, l'ordre de grandeur des rapports U/Ca mesurés sur les deux espèces ici étudiées, sont en accord avec la variabilité interne au polype de *Lophelia pertusa* (variabilité maximale de $0,7\text{-}2,35 \mu\text{mol}.\text{mol}^{-1}$ en prenant compte deux tracés d'ablation laser) (Lopez Correa et al., 2010), de *Desmophyllum dianthus* ($1,3\text{-}2,3 \mu\text{mol}.\text{mol}^{-1}$) (Anagnostou et al., 2011) et de *Cladocora caespitosa* ($1,4\text{-}1,8 \mu\text{mol}.\text{mol}^{-1}$) (Montagna et al., 2008). Le rapport U/Ca peut varier de 50 % au sein du polype par l'hétérogénéité des microstructures, comme pour *Cladocora caespitosa* (Montagna et al., 2008).

Finalement, les moyennes de Li/Ca ($\mu\text{mol/mol}$) sont de $11,92 \pm 0,92$ (2σ) et de $14,20 \pm 1,26$ (2σ) pour *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* (Figure 93), respectivement. Montagna et al. (2014) présentent des valeurs comprises entre $8,28 \pm 0,26$ et $14,25 \pm 0,25 \mu\text{mol}.\text{mol}^{-1}$ pour *Lophelia pertusa*. De plus, ces valeurs sont similaires à celles publiées par Raddatz et al. (2013b) et Rollion-Bard et al., (2009). A l'échelle micrométrique, *Lophelia pertusa* est caractérisée par des variations de l'ordre de $9,02$ à $15,22 \mu\text{mol}.\text{mol}^{-1}$ (Raddatz et al., 2013b) et de $5,67$ à $8,23$

$\mu\text{mol.mol}^{-1}$ (Rollion-Bard et al., 2009). D'autres études récentes sur l'espèce *Desmophyllum* montrent une variabilité interne d'environ 30 % (Case et al., 2010).

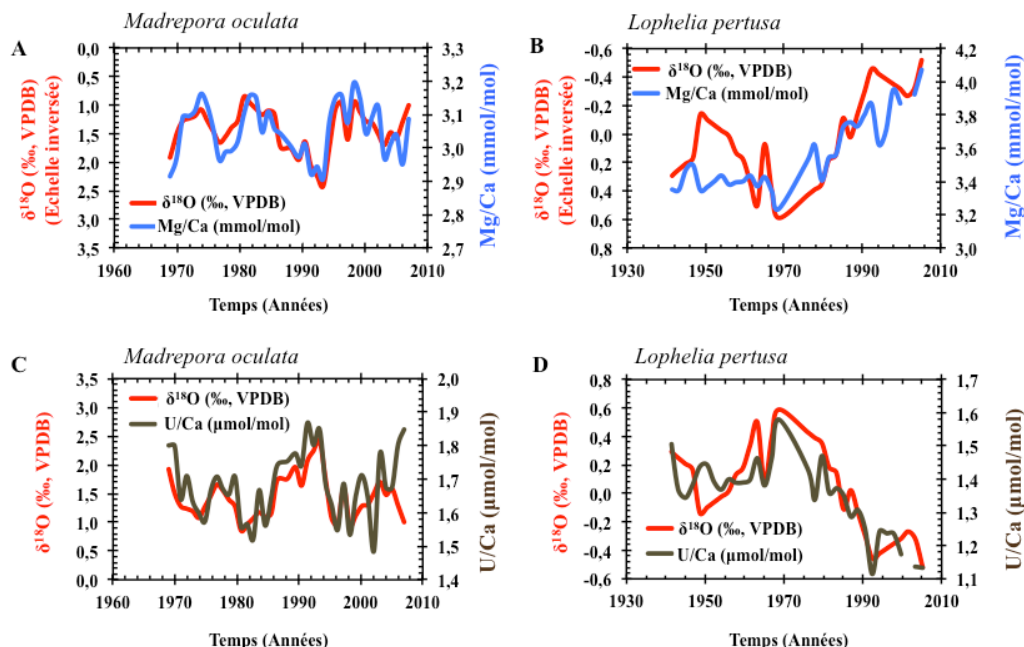


Figure 94 : Covariation des séries temporelles de $\delta^{18}\text{O}$ (‰, VPDB) avec Mg/Ca (mmol.mol^{-1}) (A et B) et U/Ca ($\mu\text{mol.mol}^{-1}$) (C et D) mesurées sur *Madrepora oculata* (A et C) et *Lophelia pertusa* (B et D) prélevés en mer de Norvège.

En conclusion, les isotopes stables ainsi que les éléments traces confirment grâce à deux systèmes géochimiques distincts (fractionnement isotopique et élémentaire) la présence d'un effet vital (Figure 94). Cet effet vital est, au moins partiellement, dû au fractionnement cinétique lié au mode de dépôt des cristaux d'aragonite (COC ou fibres) (Rollion-Bard et al., 2010). Un coefficient de corrélation de l'ordre de 0,3 pourrait indiquer que d'autres facteurs biologiques et/ou physicochimiques peuvent affecter le $\delta^{11}\text{B}$. L'étude des corrélations entre ces éléments permet de mieux comprendre le mécanisme d'incorporation de l'élément dans le squelette carbonaté (Shirai et al., 2005 ; Montagna et al., 2005, 2008 ; Sinclair et al., 2006 ; Lopez Correa et al., 2010 ; Raddatz et al., 2013a).

3.5.3 Peut-on s'affranchir de l'effet vital lié à la présence de microstructures ?

L'Analyse par Composante Principale (ACP) des séries temporelles

L'analyse en composante principale (ACP) est une méthode de statistique multivariée utilisée pour l'étude de plusieurs variables quantitatives dont on souhaite avoir un aperçu global de l'ensemble des données. L'ACP consiste à chercher un sous-espace F_k de dimension k inférieure à celle de l'espace de départ, tel que le nuage, une fois projeté dans ce sous-espace, soit déformé le moins possible de la réalité. Ceci revient à obtenir le résumé le plus pertinent possible des données initiales.

L'ACP sur les échantillons de *Lophelia pertusa* et *Madrepora oculata*

L'ACP permet de calculer la composante principale qui correspond au mécanisme de précipitation de CaCO_3 et qui est superposée à l'enregistrement de $\delta^{11}\text{B}$, traceur du pH de l'eau de mer. On suppose alors que la deuxième composante correspond à d'autres effets vitaux ou facteurs environnementaux. Ainsi, la deuxième composante du $\delta^{11}\text{B}$ devrait correspondre aux variations du pH de l'eau de mer. La variabilité de la deuxième composante de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ correspond aux variations environnementales attendues pour la mer de Norvège.

Pour le *Madrepora oculata*, l'écart type de $\delta^{13}\text{C}$ est réduit de 1,4 ‰ à 0,3 ‰ (2σ) après l'application de l'ACP. De façon similaire, l'écart type pour *Lophelia pertusa* est réduit de 0,7 ‰ à 0,3 ‰ (2σ). Comme cité précédemment, la variabilité de $\delta^{13}\text{C}_{\text{ACP}}$ de 0,3 ‰ est en accord avec la variabilité du $\delta^{13}\text{C}$ de l'eau de mer ($\delta^{13}\text{C}_{\text{EDM}}$). En effet, on s'attend à une variation maximale de $\delta^{13}\text{C}_{\text{EDM}}$ de $1,1 \pm 0,04$ ‰ (Gislefoss et al., 1998) (Figure 85). Cette variabilité est due principalement à la productivité biologique primaire, et est caractéristique de la couche de mélange (Gislefoss et al., 1998). Cette variabilité est réduite en profondeur, à $0,17 \pm 0,04$ ‰ à 800 m de profondeur (Gislefoss et al., 1998) (Figure 85). D'autre part, l'augmentation de $\delta^{13}\text{C}_{\text{ACP}}$ au cours de la dernière décennie est aussi mise en évidence dans les données du système de carbone marin mesuré par la Station Océanographique Mike (OSM) (66°N, 2°E) (Skjelvan et al., 2005, 2008 ; Findlay et al., 2008).

Concernant le signal $\delta^{18}\text{O}$, la variabilité du signal est réduite de 0,7 ‰ à 0,2 ‰ (2σ) pour *Madrepora oculata* et de 0,3 ‰ à 0,0 ‰ (2σ) pour *Lophelia pertusa*. En moyennant toutes les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer ($\delta^{18}\text{O}_{\text{EDM}}$) publiées dans la base de données GISS (« *Global Seawater Oxygen-18 Database* ») pour la région de la mer de Norvège, la variabilité du $\delta^{18}\text{O}_{\text{EDM}}$ en mer de Norvège est de l'ordre de $\pm 0,3$ ‰ (Schmidt et al., 1999) (Figure 85). Cette variabilité

est en accord avec les enregistrements coralliens. Cependant, il demeure surprenant que la variabilité du $\delta^{18}\text{O}_{\text{EDM}}$ soit totalement annulée. Ceci est probablement dû au temps d'intégration du signal par *Lophelia pertusa*, qui est environ 2 fois plus lent que *Madrepora oculata* (les modèles d'âge attribuent un taux de croissance de deux polypes par an pour *Madrepora oculata*, alors que dans le cas de *Lophelia pertusa*, le taux de croissance correspond à un polype tous les ~ 2 ans). Bien que le $\delta^{18}\text{O}$ dans le squelette des coraux profonds puisse renseigner sur la température et la salinité de l'eau de mer (Luttringer-Paquet, 2005), le long temps d'intégration de *Lophelia pertusa* dilue le signal de la faible variabilité de la température et de la salinité locales.

Principe de l'analyse par composantes principales

La matrice de variances-covariances (ou celles des corrélations) va permettre de réaliser ce résumé pertinent, car l'ACP est avant tout une analyse de la dispersion des données considérées.

Le point moyen des moyennes arithmétiques de chacune des variables p est défini comme le point moyen du nuage des individus.

$$g = (\bar{x}^1, \dots, \bar{x}^p)^t \quad \text{Équation 33}$$

où, lorsque les individus ont le même poids:

$$\bar{x}^j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^j \quad \text{Équation 34}$$

\bar{x}^j est la moyenne des valeurs prises par la j -ème variable. En retranchant \bar{x}^j aux valeurs de la variable j prises par les individus, on construit le tableau Y de données centrées :

$$y_i^j = x_i^j - \bar{x}^j \quad \text{Équation 35}$$

La matrice Y s'écrit en fonction de X par l'Equation :

$$Y = X - 1g^t \quad \text{Équation 36}$$

Les matrices de variance et de corrélation sont calculées ensuite pour les j variables. La distance entre deux individus i et j dans le nuage de points ou $d(i,j)$ est calculée par la formule suivante :

$$d^2(i,j) = d^2(x_i, x_j) \quad \text{Équation 37}$$

Dans l'ACP, l'inertie est une notion fondamentale. Elle mesure la dispersion du nuage de points autour de son centre de gravité g . L'inertie totale du nuage autour de son centre de gravité g est :

$$I_g = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d^2(g, x_i) \quad \text{Équation 38}$$

3. Influence de l'effet vital des coraux profonds sur la reconstitution du pH de l'eau de mer

Plus l'inertie est grande, plus le nuage est dispersé. Comme la projection diminue nécessairement les distances, on cherche le sous-espace F_k qui maximise la moyenne des carrés des distances entre individus :

$$\frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n d^2(i, j) = 2I_g \quad \text{Équation 39}$$

Il faut donc que l'inertie du nuage projeté soit maximale. Il est donc possible de rechercher le sous espace F_k séquentiellement axe par axe, en cherchant tout d'abord l'axe portant l'inertie maximale, puis celui orthogonal à ce dernier portant l'inertie maximale, puis ainsi de suite. Actuellement, ce procédé est fait par des logiciels informatiques tels que R (R Core Team, 2012) ou *Analyseries* (Paillard et al., 1996). Ces logiciels illustrent la corrélation entre les variables par des cercles de corrélations dans le plan factoriel, puis les axes d'inertie maximale par des diagrammes en deux dimensions (Figures 96 et 97). Ainsi, les dimensions calculées par le logiciel ont la forme :

$$\text{Dim}_1 = a_{18}\delta^{18}\text{O} + a_{13}\delta^{13}\text{C} + a_{11}\delta^{11}\text{B} \quad \text{Équation 40}$$

$$\text{Dim}_2 = b_{18}\delta^{18}\text{O} + b_{13}\delta^{13}\text{C} + b_{11}\delta^{11}\text{B} \quad \text{Équation 41}$$

$$\text{Dim}_3 = c_{18}\delta^{18}\text{O} + c_{13}\delta^{13}\text{C} + c_{11}\delta^{11}\text{B} \quad \text{Équation 42}$$

Le logiciel nous donne la contribution de chacune des dimensions en pourcentage, et les paramètres a, b et c qui définissent chaque isotope. Ainsi, il est possible de retrouver la valeur des isotopes stables à partir des contributions relatives :

$$\delta^{18}\text{O} = a_{18}\text{Dim}_{18} + a_{13}\text{Dim}_{13} + a_{11}\text{Dim}_{11} \quad \text{Équation 43}$$

$$\delta^{13}\text{C} = b_{18}\text{Dim}_{18} + b_{13}\text{Dim}_{13} + b_{11}\text{Dim}_{11} \quad \text{Équation 44}$$

$$\delta^{11}\text{B} = c_{18}\text{Dim}_{18} + c_{13}\text{Dim}_{13} + c_{11}\text{Dim}_{11} \quad \text{Équation 45}$$

Ainsi, par exemple l'ACP réalisée par *Analyseries* pour l'échantillon *Madrepora oculata* prélevé en mer de Norvège produit les équations suivantes (Figure 95) :

$$\begin{aligned} y(0.807364\%) &= 0.623394 \text{ column } 2 + 0.608303 \text{ column } 3 + 0.49127 \text{ column } 4. \\ y(0.184246\%) &= 0.28578 \text{ column } 2 + 0.407571 \text{ column } 3 + -0.867304 \text{ column } 4. \\ y(0.00838939\%) &= -0.727811 \text{ column } 2 + 0.681067 \text{ column } 3 + 0.0802367 \text{ column } 4 \end{aligned}$$

Figure 95 : Equations obtenues par le logiciel *Analyseries* pour l'ACP sur les isotopes stables de l'échantillon de *Madrepora oculata* prélevé en mer de Norvège.

Les colonnes 2, 3 et 4 correspondent aux dimensions 1, 2 et 3 énumérées ci-dessus. Ainsi, le logiciel nous fournit les valeurs de Dim_1 , Dim_2 et Dim_3 , puis les valeurs de a, b et c pour chacun des trois isotopes (Figure 94). Les

3. Influence de l'effet vital des coraux profonds sur la reconstitution du pH de l'eau de mer

deux premières dimensions comprennent à elles seules environ 93% de la variabilité des trois variables analysées :

$(0,8073).100 + (0,1842).100 = 99,15\%$ pour le logiciel *Analyseries* (Paillard et al., 1996)

$61,04\% + 31,51\% = 92\%$ pour le logiciel R (R Core Team, 2012).

Les 1 à 7% restants sont dus à une troisième composante, qui en raison de sa faible contribution peut être négligée dans la reconstitution du signal de $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{11}\text{B}$.

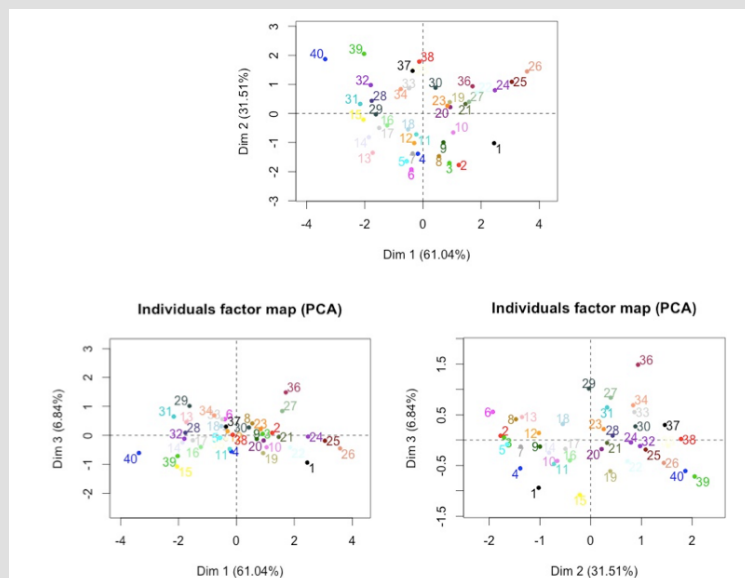
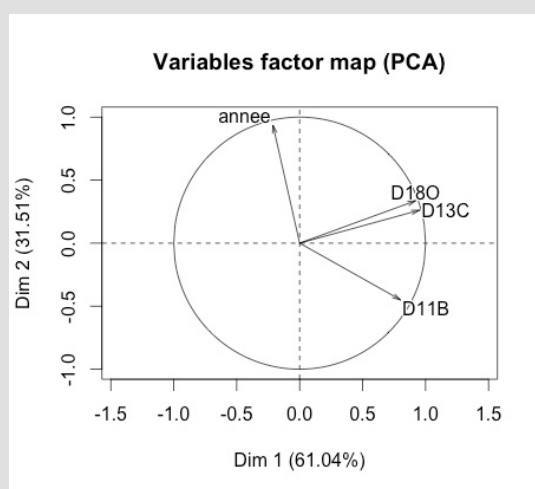


Figure 97 : La représentation des nuages de points en fonction des dimensions de l'ACP indique que les corrélations présentes dans les données d'origine ont bien été supprimées lors du processus d'ACP.

Figure 96 : Représentation vectorielle des axes d'inertie maximale pour l'échantillon *Madrepora oculata*. La proximité des axes de $\delta^{18}\text{O}$ (D18O) et $\delta^{13}\text{C}$ (D13C) indique que ces deux variables sont caractérisées par un nuage de points similaire, en raison d'une forte corrélation entre elles. Ainsi, ces deux variables constituent les dimensions 1 et 2 et représentent à elles seules 92,55 % de la variabilité des trois variables analysées. Ce diagramme a été obtenu par R.



3. Influence de l'effet vital des coraux profonds sur la reconstitution du pH de l'eau de mer

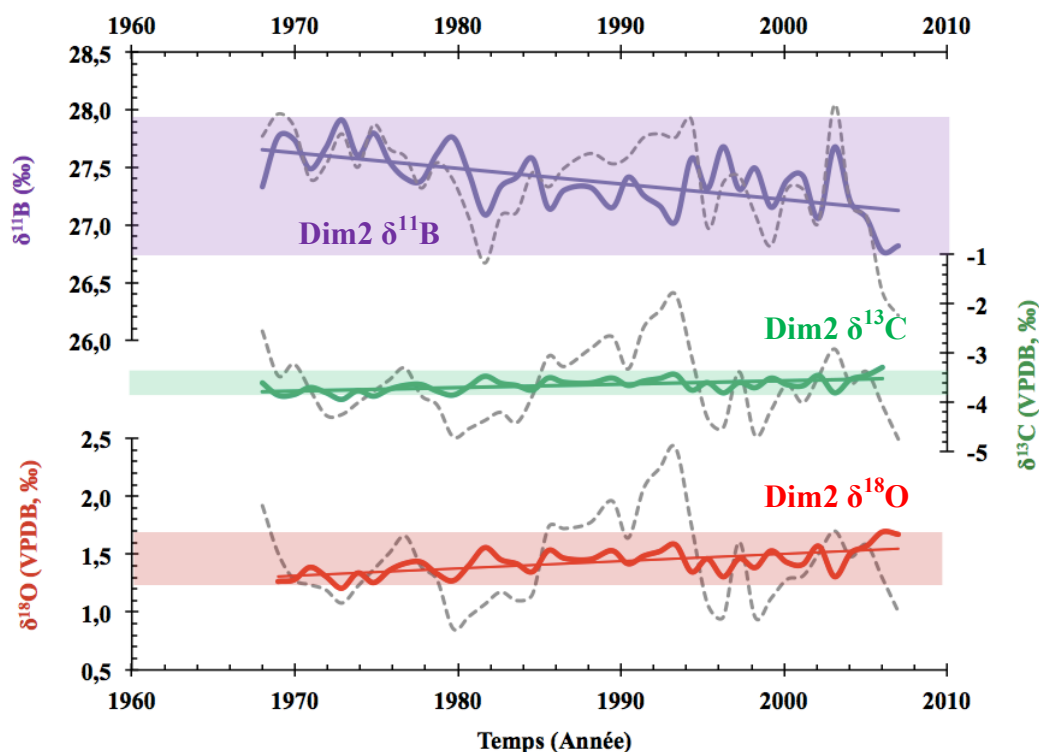


Figure 98 : Application d'une analyse en composante principale (Paillard et al., 1996) sur les isotopes stables du spécimen *Madrepora oculata* prélevé en mer de Norvège. Les données brutes de $\delta^{11}\text{B}$ (‰), $\delta^{13}\text{C}$ (‰, VPDB) et $\delta^{18}\text{O}$ (‰, VPDB) sont illustrées en pointillé gris. Les données de la dimension principale (Dim2) calculées par l'ACP sont illustrées en violet ($\delta^{11}\text{B}$, ‰), vert ($\delta^{13}\text{C}$, ‰) et rouge ($\delta^{18}\text{O}$, ‰). En comparaison avec la variabilité du signal des données brutes, la variabilité des deuxièmes composantes $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ est réduite.

L'écart type de signal des isotopes du bore est moins impacté par l'ACP (Figures 98 et 99). En effet, l'écart type du $\delta^{11}\text{B}$ de *Madrepora oculata* diminue de 0,8 ‰ à 0,5 ‰ (2σ) (Figure 98). Cette diminution est moins importante dans le cas de *Lophelia pertusa*, où l'écart type de $\delta^{11}\text{B}$ diminue de 0,5 ‰ à 0,3 ‰ (2σ) (Figure 99). Une variabilité de 0,5 ‰ en $\delta^{11}\text{B}$ correspond à une variation de 0,1 unités de pH_T , en utilisant l'exemple de l'incertitude typique des reconstitutions du pH_T de l'eau de mer à partir de coraux d'eau chaude (e.g. une incertitude de 0,25 ‰ en $\delta^{11}\text{B}$ correspond à une variation de 0,05 unités de pH_T) (Pelejero et al., 2005 ; Wei et al., 2009 ; Douville et al., 2010). Cette variabilité du pH_T de l'eau de mer est en accord avec les bases de données GLODAP et CARINA (Key et al., 2004 ; Carbon Dioxide Information Analysis Center, 2012). En effet, en 1981 le pH à proximité du lieu de prélèvement des échantillons en mer de Norvège était de 8,09 unités de pH_T (Key et al., 2004) et en 2002, à 66°N le pH était de 8,01 unités de pH_T .

3. Influence de l'effet vital des coraux profonds sur la reconstitution du pH de l'eau de mer

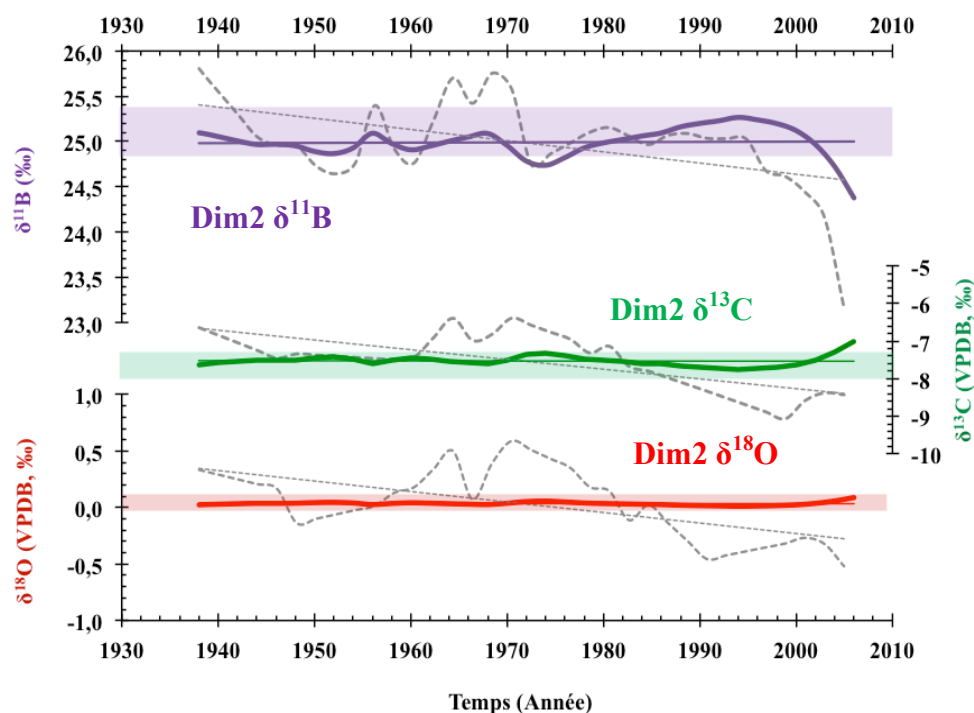


Figure 99 : Application d'une analyse en composante principale (Paillard et al., 1996) sur les isotopes stables du spécimen *Lophelia pertusa* prélevé en mer de Norvège. Les données brutes de $\delta^{11}\text{B}$ (‰), $\delta^{13}\text{C}$ (‰, VPDB) et $\delta^{18}\text{O}$ (‰, VPDB) sont illustrées en pointillé gris. Les données de la dimension principale (Dim2) calculées par l'ACP sont illustrées en violet ($\delta^{11}\text{B}$, ‰), vert ($\delta^{13}\text{C}$, ‰) et rouge ($\delta^{18}\text{O}$, ‰). En comparaison avec la variabilité du signal des données brutes, la variabilité des deuxièmes composantes $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ est réduite.

La signification de l'ACP dans le cas de ces échantillons de *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* peut être compromise du fait du faible nombre de points (40 et 34 échantillons respectivement). La contribution du signal commun entre $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ peut être soustrait du signal $\delta^{11}\text{B}$. Par exemple, pour *Madrepora oculata*, 31 % (la moyenne des coefficients de corrélation entre $\delta^{11}\text{B}$ - $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{11}\text{B}$ - $\delta^{13}\text{C}$) de la moyenne des signaux normalisés de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ est soustrait à $\delta^{11}\text{B}$ normalisé. La série temporelle de pH obtenue est très similaire à celle obtenue par ACP. Cependant, le fait que l'ACP considère la variabilité de l'ensemble du nuage de points permet de mieux corriger les valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ des extrémités des séries temporelles, notamment les polypes récents qui sont susceptibles d'être affectés par un effet vital (e. g. la présence d'une signature isotopique plus faible correspondant à une proportion plus importante de COC ; Figures 90 et 91).

3.5.4 Impact de la croissance du polype sur la composition isotopique du bore

Définition de la croissance d'un corail

La croissance d'un corail est l'évolution du squelette fait d'aragonite au cours du temps. Elle s'exprime en quantité de CaCO_3 déposée par unité de temps. Ainsi, la calcification dépend fortement de la biologie du corail (Ries et al., 2010; Todgham et Hofmann, 2009) mais elle est également influencée par les paramètres environnementaux (Doney et al., 2009). La croissance est donc un indicateur de la « bonne santé » du corail, c'est-à-dire, de sa capacité à assurer la survie de l'espèce (Todgham et Hofmann, 2009). La croissance du corail se mesure par le taux de calcification, le taux d'extension linéaire et la densité du squelette corallien (Lough et Barnes, 2000) :

- le taux de calcification (G) est reporté au pourcentage en poids (W) de CaCO_3 :

$$G = \left(\left(\frac{W_d}{W_o} \right)^{\frac{1}{d}} - 1 \right) \cdot 100 \quad \text{Équation 46}$$

où W_d correspond au poids de CaCO_3 mesuré le jour d, et W_o correspond au poids de CaCO_3 à l'instant $t = 0$. Cette formule est exponentielle et tient compte de la croissance non linéaire du corail ; en effet, la croissance change avec l'ajout quotidien de squelette nouveau. Le taux de calcification correspond au produit entre le taux d'extension linéaire et la densité du squelette corallien :

$$G = E_l \cdot \rho_{\text{squelette}} \quad \text{Équation 47}$$

- le taux d'extension linéaire correspond à la taille du dépôt de CaCO_3 le long de l'axe principal de croissance. Il se mesure en cm ;
- la densité du squelette corallien ($\rho_{\text{squelette}}$) est le rapport entre le poids (W) de CaCO_3 déposé et son volume (V).

$$\rho_{\text{squelette}} = \frac{W_d}{V_d} \quad \text{Équation 48}$$

La densité du squelette du corail pourrait être interprétée comme la « taille de l'effort » que le corail a dû fournir pour s'étendre.

Estimation du taux de croissance

Le taux de croissance des coraux profonds est difficile à estimer non seulement par la difficulté d'accès mais aussi parce que la croissance est lente et les conditions de culture dans le laboratoire ne sont pas strictement similaires aux conditions de terrain. Les premières mesures effectuées datent de 1877, sur des coraux ayant grandi sur les câbles de télégraphe dans l'océan Atlantique. Cette étude est la base des études actuelles qui étudient la taille de coraux en connaissant la date de mise en place d'objets artificiels. Cependant, il reste une incertitude car on ne connaît pas avec exactitude combien de temps les coraux ont mis à croître sur les objets artificiels après que ceux-ci aient été installés. Certaines espèces de coraux possèdent des bandes parfaitement visibles et différenciées : pour faire le lien avec la chronologie il suffit de compter les bandes, une bande correspondant à un an.

Pour le cas de *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa*, les bandes annuelles ou saisonnières ne sont pas présentes. En conséquence, il est nécessaire d'utiliser des outils géochimiques pour déterminer leur taux de croissance et dater ainsi l'enregistrement corallien. Les techniques les plus utilisées sont la datation par le radiocarbone (^{14}C), la désintégration de la famille des isotopes de l'uranium avec la technique uranium-thorium, U/Th (Adkins, 1998; Cheng et al., 2000a; Frank et al., 2004, 2009) et la datation $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ (Sabatier et al., 2012) (Annexe 7.8), mais les isotopes stables du carbone et de l'oxygène ont aussi été employés (Mikkelsen et al., 1992; Mortensen et al., 1998).

Les taux de croissance de *Lophelia pertusa* et *Madrepora oculata*

Les taux déterminés par des cultures pour les espèces *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* sont de 3 à 18 mm.an⁻¹ et 15 à 17 mm.an⁻¹, respectivement (Orejas et al., 2007). Cependant, en mer de Norvège, des observations de la croissance en taille des colonies de *Lophelia pertusa* sur les piliers des plateformes pétrolières indiquent des taux de croissance plus élevés, compris entre 21 et 31 mm.an⁻¹ (Gass et Roberts, 2006). Par ailleurs, concernant des coraux d'eau froide peu profonds, les isotopes stables du carbone et de l'oxygène sont fortement corrélés et la périodicité de ces isotopes stables a été utilisée pour étudier les variations de taux de calcification au cours des cycles saisonniers (Mikkelsen et al., 1992; Mortensen et al., 1998). Ainsi, pour des coraux *Lophelia pertusa* de l'océan Atlantique Nord-Est, des estimations du taux de croissance varient entre 6 et 25 mm.an⁻¹ (Mikkelsen et al., 1992; Mortensen et al., 1998).

De nombreuses études montrent une réduction de la calcification des organismes carbonatés avec l'acidification des océans (De'ath et al., 2009; Doney et al., 2009). Pour les coraux profonds et en particulier *Lophelia pertusa* et *Madrepora oculata*, un tel effet est susceptible d'avoir lieu. Il est prévu que 70 % des régions hébergeant des récifs coralliens profonds seront dans des eaux sous-saturées en aragonite en 2100 (Guinotte et al., 2006) et certaines à partir de 2020 (Turley et al., 2007). Des études montrent qu'une diminution de 0,3 unités de pH conduisent à une diminution de 50 % du taux de calcification pour *Lophelia pertusa* (Maier et al., 2009), mais aucun effet n'a été mis en évidence sur des coraux de la même espèce cultivés à des faibles taux de pCO₂ (Maier et al., 2013).

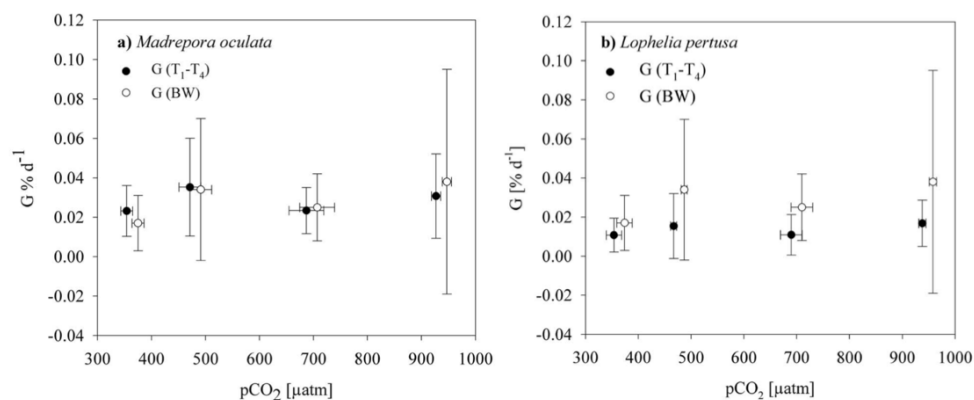


Figure 100 : Taux nets de calcification de (A) *Madrepora oculata* et (B) *Lophelia pertusa* à différentes concentrations de pCO₂ (μatm) mesurées avec la technique d'anomalie en alcalinité et la technique du poids sec (Chisholm and Gattuso, 1991; Spencer Davies, 1989). Les données correspondent à la moyenne et les barres d'erreurs à l'écart type (1σ) (n ≥ 4) (Maier et al., 2013).

Les échantillons de culture de *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* ne montrent pas de différence significative de leur taux de croissance quelle que soit la teneur en pCO₂ (A-D ; 280, 390, 750 et 1000 μatm, respectivement) à laquelle les coraux ont été soumis (Maier et al., 2013) (Figure 100). Par contre, il semblerait que la croissance de l'espèce *Desmophyllum dianthus* est légèrement affectée par l'acidification de l'eau de mer, mais le faible nombre d'échantillons pour cette espèce ne permet pas de conclure (Berzunza Sanchez, 2011). Cette absence de croissance a aussi été mise en évidence chez *Cladocora caespitosa* (Trotter et al., 2011).

Il existe pour les trois espèces, et notamment pour *Lophelia pertusa* et *Madrepora oculata* une réponse non linéaire à l'augmentation de la pCO₂ dans l'eau de mer (Figure 101) (Maier et al., 2013) et qui met en évidence une capacité d'adaptation des coraux profonds comme il a déjà été proposé pour le phytoplancton (Iglesias-Rodriguez et al., 2008), pour les ophiures (Wood et

al., 2008), pour l'espèce corallienne *Balanophyllia europea* et pour les mollusques (Rodolfo-Metalpa et al., 2011).

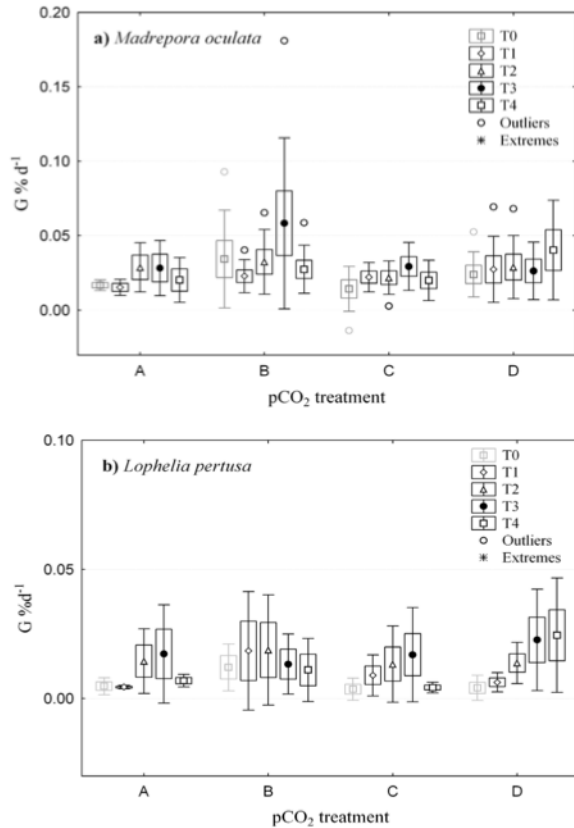


Figure 101 : Taux nets de calcification mesurés pour les espèces (A) *Madrepora oculata* et (B) *Lophelia pertusa* (Maier et al., 2013). 4 mesures ont été réalisées à t = 0 (T1), t = 1 mois (T2), t = 2 mois (T3) et t = 4 mois (T4) depuis le début des traitements A (280 μ atm), B (390 μ atm), C (750 μ atm) et D (1000 μ atm). T0 correspond à la mesure du taux net de calcification avant le début des traitements. Des différences de taux de calcification au cours des 3 premiers mois de traitement ont été observées, mais il n'y a pas de différence significative du taux net de calcification entre le début et la fin du traitement (Figure 100).

Chez *Lophelia pertusa*, les taux de croissance les plus élevés se trouvent sur les polypes les plus jeunes (Maier et al., 2009). En culture, les plus petits fragments de *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* montrent des taux de calcification nets plus élevés, et suivent une relation logarithmique négative. Cependant, aucune relation entre le nombre de polypes, la taille de l'échantillon, les taux de calcification initiaux n'a été trouvée par un test ANOVA sur les taux de calcification mesurés pour les 4 traitements de pCO₂ (Maier et al., 2013). En conséquence, à partir de ces résultats, la variabilité observée sur les échantillons de *Lophelia pertusa* et *Madrepora oculata* sélectionnés pour établir la calibration expérimentale n'a aucune liaison avec leur croissance.

Cependant, les compositions en isotopes stables (carbone : $\delta^{13}\text{C}$, ‰, VPDB ; oxygène : $\delta^{18}\text{O}$, ‰, VPDB ; et bore : $\delta^{11}\text{B}$, ‰) des échantillons de *Lophelia pertusa* et *Madrepora oculata* prélevés en mer de Norvège, semblent être influencées par l'âge du polype (Figures 102 et 103).

3. Influence de l'effet vital des coraux profonds sur la reconstitution du pH de l'eau de mer

En effet, les mesures effectuées sur les polypes les plus anciens sont plus positives et donc, indiquent une plus forte contribution du signal correspondant aux fibres sur le signal de l'échantillon (Rollion-Bard et al., 2003a, 2010 ; Blamart et al., 2005, 2007) (Voir Section 3.5.2, page 182, Figure 88). Au contraire, au polype le plus récent correspond les valeurs isotopiques les plus faibles ce qui indique un matériel plus riche en COC que de fibres (Rollion-Bard et al., 2003a, 2010 ; Blamart et al., 2005, 2007) (Figures 102 et 103). Cette influence de l'âge est également observée pour les échantillons de BOBECO (Figure 104). Les échantillons de BOBECO sont des fragments vivants correspondant aux extrémités des branches de corail. De plus, la grande variabilité des pentes des corrélations $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ de certains des échantillons semble indiquer que d'autres processus peuvent influencer la signature isotopique de $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$.

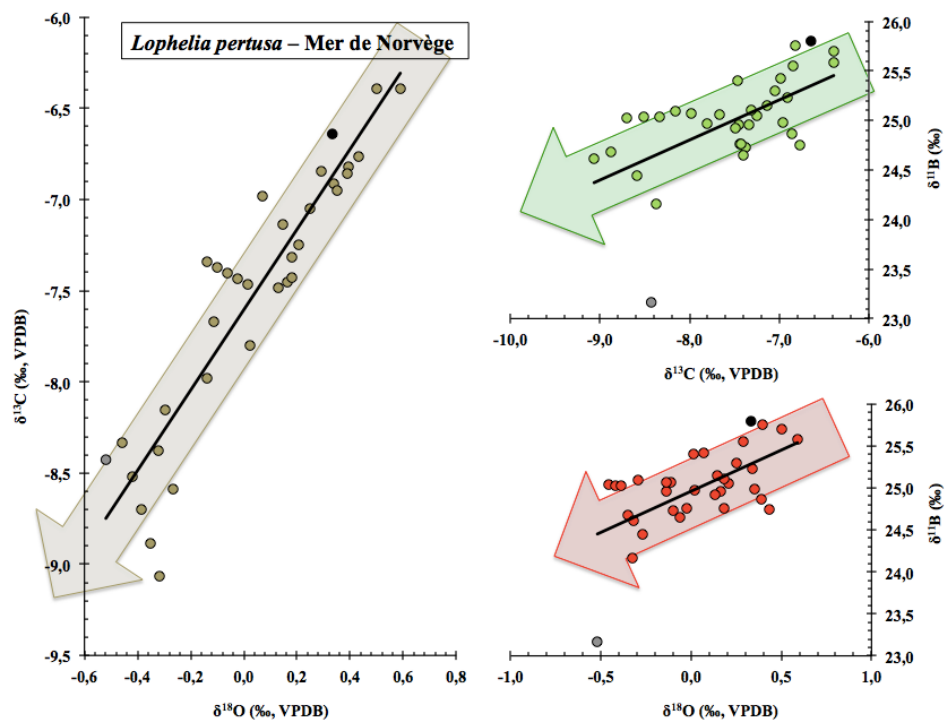


Figure 102 : Corrélations entre les isotopes du carbone $\delta^{13}\text{C}$ (‰, VPDB), oxygène $\delta^{18}\text{O}$ (‰, VPDB) et bore $\delta^{11}\text{B}$ (‰) deux à deux pour l'échantillon *Lophelia pertusa* prélevé en mer de Norvège. L'âge croissant des polypes est indiqué par le sens de la flèche. Le début de la série (polype le plus ancien) de chaque isotope est représenté par le point noir et la fin de la série (polype le plus récent) par le point gris. Le premier polype de la série temporelle des isotopes du carbone, oxygène et bore est situé dans la partie supérieure de la corrélation, qui correspond à une plus forte contribution de la signature isotopique des fibres dans l'échantillon. Au contraire, la fin des séries des trois isotopes correspond à une contribution plus importante de COC (Rollion-Bard et al., 2003a, 2010 ; Blamart et al., 2005, 2007).

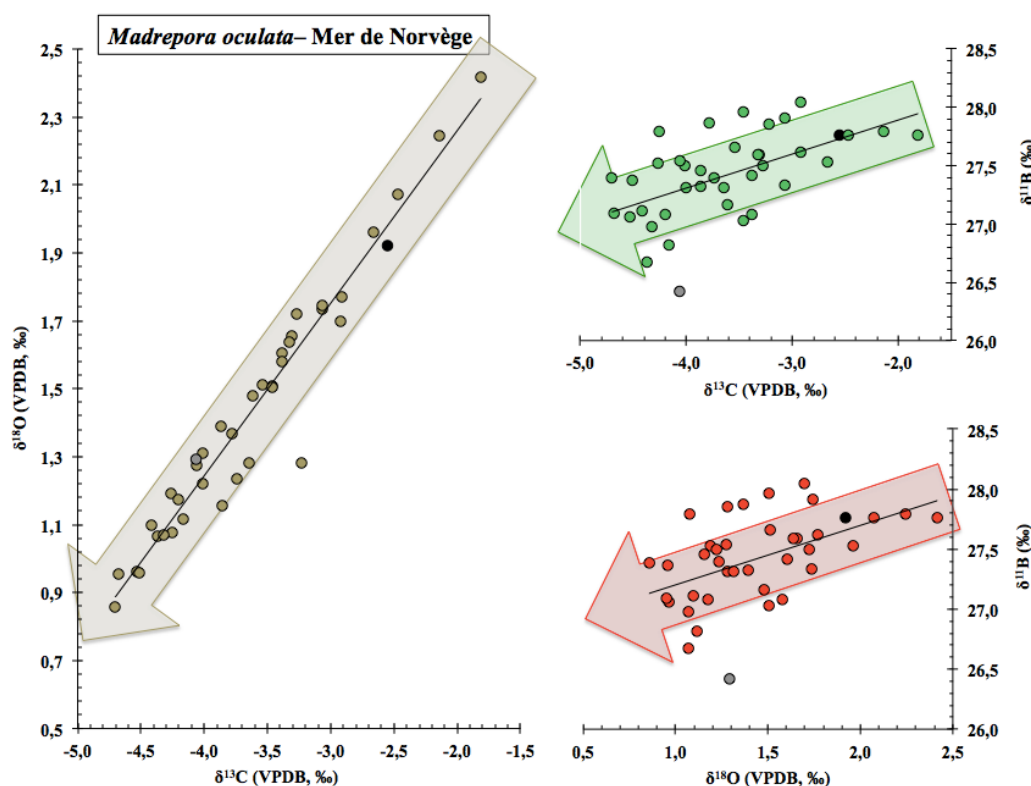


Figure 103 : Corrélations entre les isotopes du carbone $\delta^{13}\text{C}$ (‰, VPDB), oxygène $\delta^{18}\text{O}$ (‰, VPDB) et bore $\delta^{11}\text{B}$ (‰) deux à deux pour l'échantillon *Madrepora oculata* prélevé en mer de Norvège. L'âge croissant des polypes est indiqué par le sens de la flèche. Le début de la série (polype le plus ancien) de chaque isotope est représenté par le point noir et la fin de la série (polype le plus récent) par le point gris.

Afin d'étudier une possible corrélation entre la densité des coraux profonds et leur composition isotopique en bore, comme il semble exister chez certains coraux tropicaux (E. Douville et A. Juillet-Leclerc, communication personnelle), des analyses de densité ont été réalisés sur des échantillons de *Lophelia pertusa*. Cependant, la résolution de la mesure n'a pas été suffisante afin de discerner des variations de densité. Le détail de cette étude de densité est expliquée en Annexe 7.7 (page 378).

3.6 Conclusion

Le pH interne de *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* est relié au pH de l'eau de mer. Une calibration expérimentale $\delta^{11}\text{B}$ -pH est proposée pour ces deux espèces, mais le faible nombre d'échantillons dont la composition isotopique du bore répond au pH de l'eau de mer ne permet pas d'établir une calibration spécifique pour chacune des espèces. Cependant, les

3. Influence de l'effet vital des coraux profonds sur la reconstitution du pH de l'eau de mer

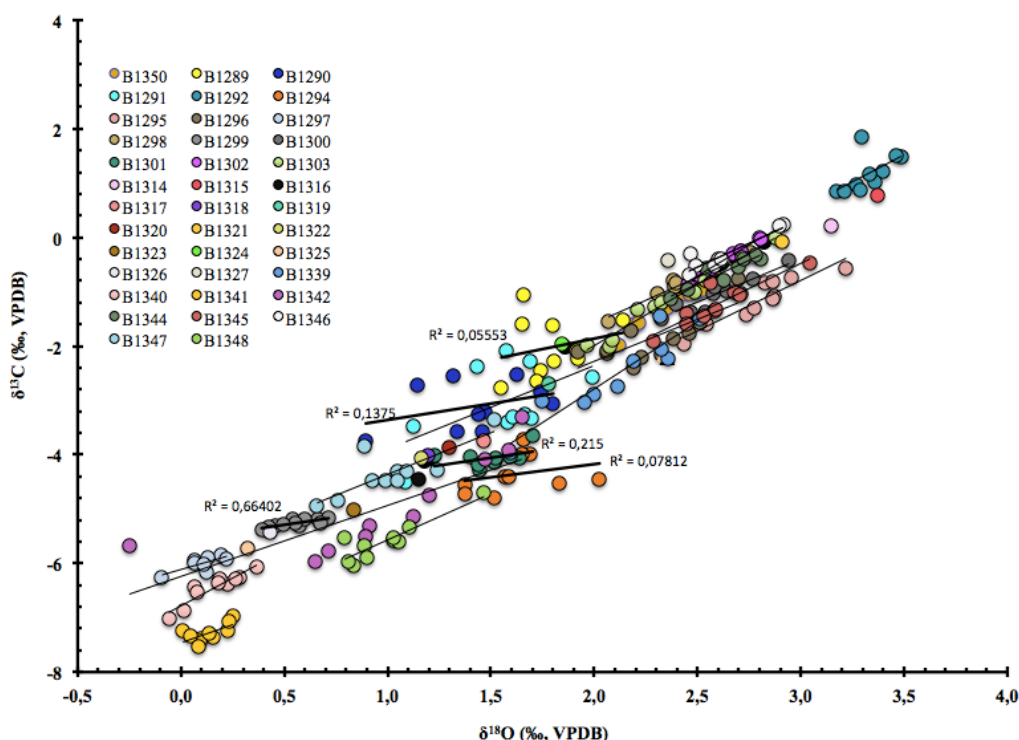


Figure 104 : Les différentes pentes de la corrélation $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ (‰, VPDB) pour certains échantillons (droites de régression linéaire épaisses) indiquent la présence d'effets biologiques autres que l'effet cinétique lié au mode de dépôt de CaCO_3 lors du processus de biominéralisation. Les échantillons représentés correspondent à des polypes récents (partie supérieure de la branche vivante) d'individus différents appartenant aux espèces *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* et ont été prélevés lors de la mission en mer BOBECO.

régressions linéaires entre l'effet vital et le pH de l'eau de mer montrent que ces deux espèces sont caractérisées par un effet vital différent mais régulent leur pH interne en fonction des variations du pH de l'eau de mer d'une manière similaire (les droites de régression ont des pentes très similaires mais des interceptions avec l'axe Y différentes). Ainsi, les espèces *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* sont des espèces dotées de mécanismes de résilience, de même que *Desmophyllum dianthus* (McCulloch et al., 2012a, b).

Lophelia pertusa et *Madrepora oculata* présentent des effets vitaux différents. Ceci est probablement la conséquence de la morphologies des polypes qui diffèrent entre chaque espèce (e.g. taille et forme du polype, taille et nombre des septes, modes de vie en colonie comme *Lophelia pertusa* et *Madrepora oculata* ou solitaire comme *Desmophyllum dianthus*). Ces différences morphologiques avaient déjà été remarquées par les scientifiques lors de l'expédition

scientifique à bord du Challenger dans les années 1880 (Figures 105-107). *Lophelia pertusa* et *Madrepora oculata* présentent un effet vital lié à la présence de microstructures (COC et fibres). Ces microstructures sont des cristaux de CaCO_3 de morphologies différentes et résultent des différents modes de dépôt du CaCO_3 différents.

Ces deux espèces montrent une grande variabilité de la composition isotopique du bore par rapport à un pH donné et mettent en évidence des différences importantes entre espèces et entre colonies d'une même espèce (coefficient de fractionnement isotopique, valeurs absolues de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{11}\text{B}$) puis au sein de la même colonie pour des polypes vivants (comme dans le cas des échantillons BOBECO). Ces résultats mettent en évidence l'hétérogénéité du carbonate du squelette des coraux profonds et en particulier des espèces *Lophelia pertusa* et *Madrepora oculata*. Cette hétérogénéité est liée à la présence d'effets vitaux, dont une partie serait due à la présence de COC et de fibres (Rollion-Bard et al., 2003a, b, 2010 ; Blamart et al., 2005, 2007). Il est nécessaire de tenir compte de cet effet vital et donc de la morphologie du squelette corallien, malgré l'attention particulière qui est portée à l'application d'un protocole de prélèvement identique pour tous les polypes, pour quantifier les variations de pH reconstitués. Nous proposons une correction de l'effet vital correspondant au mode de dépôt du CaCO_3 en utilisant une analyse en composante principale.

Des études concernant la liaison entre la croissance du polype (à l'échelle macroscopique) et la composition de COC et fibres (la croissance à l'échelle microscopique) nous permettront d'avoir une vision précise de l'influence de la biologie sur les mécanismes de fractionnement isotopique qui ont lieu lors de la formation du squelette corallien. Ensuite, dans un avenir plus ou moins lointain, il sera possible d'associer la bonne connaissance du génome avec les propriétés de résilience aux conditions de pH, salinité, nourriture, température et, dans le cas des coraux tropicaux, lumière.

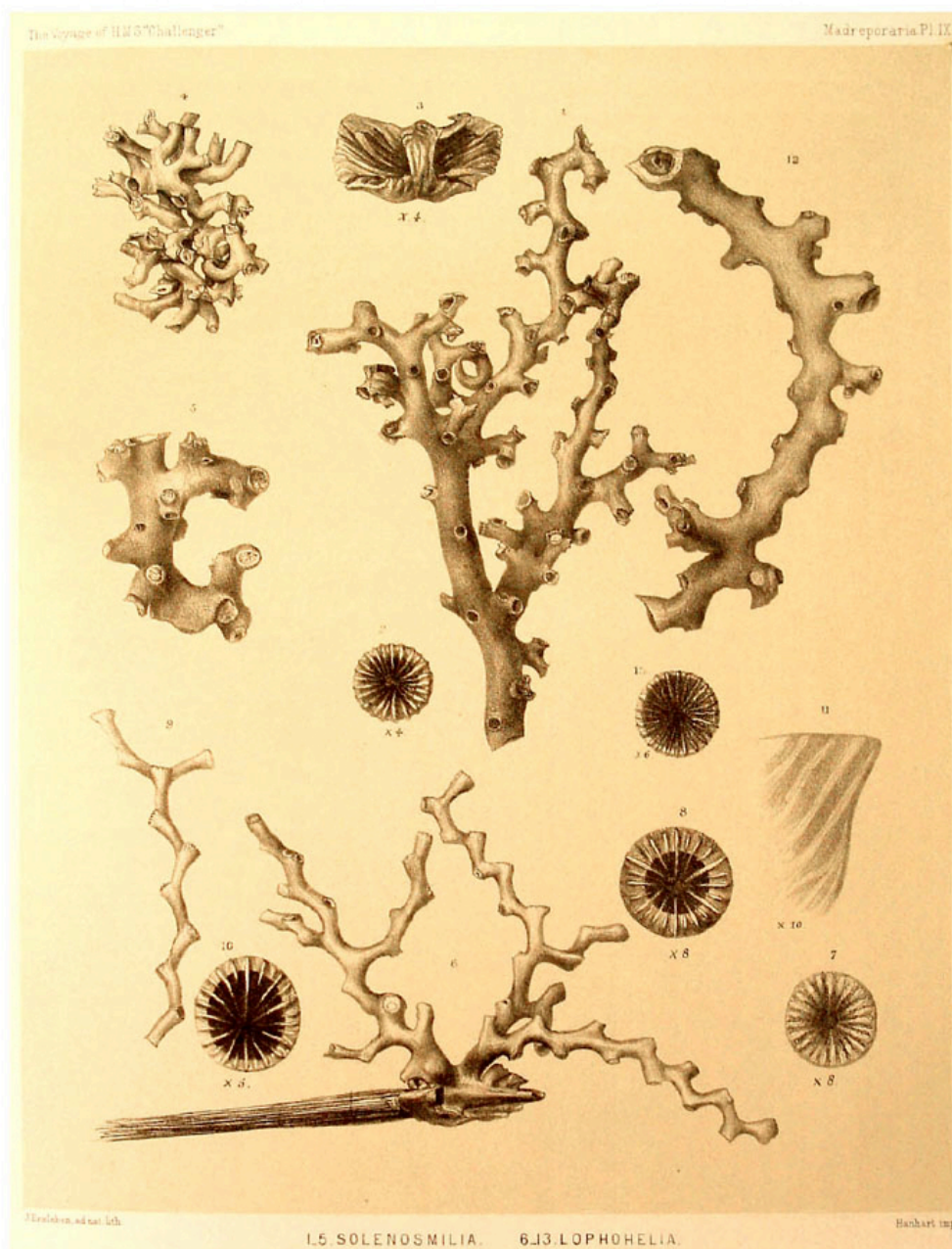


Figure 105 : Aperçu de la variabilité morphologique des espèces de coraux profonds. Illustrations du *Report on corals – Deep-sea Madreporia ; Zoology Challenger Expedition, Part VII, 1880*¹³, page 242, planche IX. (1-5) *Solenosmilia variabilis*. (6-13) *Lophelia candida*.

¹³ <http://www.19thcenturyscience.org/HMSC/HMSC-INDEX/index-illustrated.htm>

3. Influence de l'effet vital des coraux profonds sur la reconstitution du pH de l'eau de mer

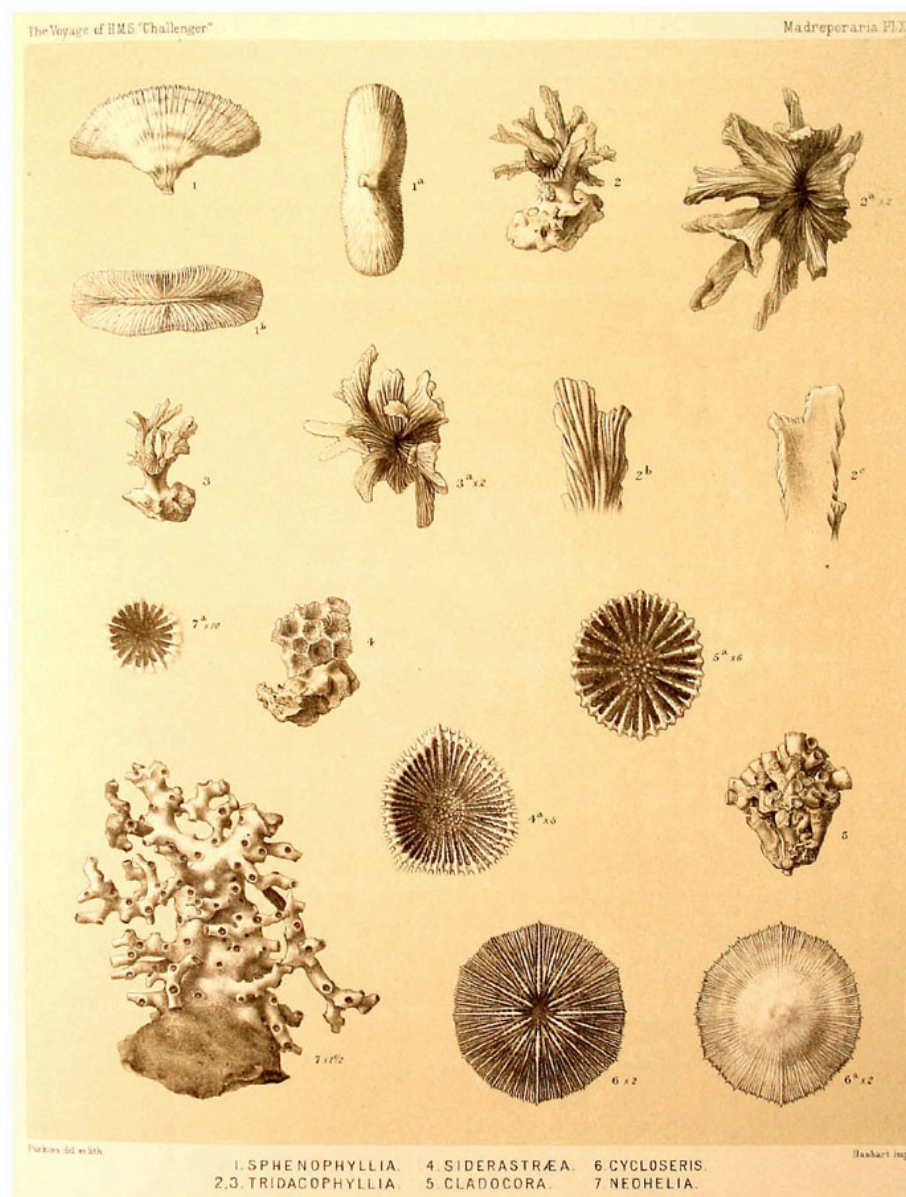


Figure 106 : Aperçu de la variabilité morphologique des espèces de coraux profonds. Illustrations du *Report on corals – Deep-sea Madreporia ; Zoology Challenger Expedition, Part VII, 1880*¹⁴, page 243, planche X. (1a, 1b) *Sphenophyllia flabelum*. (2, 3) *Tridacophyllia cervicornis*. (4) *Astrea abyssorum*. (5) *Cladocora conferta*. (6) *Cycloseris tenuis*. (7) *Neohelia porcellana* (actuellement, le genre *Neohelia* correspond à celui de *Madrepora* Linnaeus, 1758)¹⁵.

¹⁴ <http://www.19thcenturyscience.org/HMSC/HMSC-INDEX/index-illustrated.htm>

¹⁵ WORMS : « *World Register of Marines Species* »



Figure 107 : Aperçu de la variabilité morphologique des espèces de coraux profonds. Illustrations du *Report on corals – Deep-sea Madreporia ; Zoology Challenger Expedition, Part VII, 1880*¹⁶, page 240, planche V. (1-4) Etude de *Desmophyllum ingens*.

(<http://www.marinespecies.org/aphia.php?p=taxdetails&id=292163>)

¹⁶ <http://www.19thcenturyscience.org/HMSC/HMSC-INDEX/index-illustrated.htm>



4 Reconstitution de la variabilité du pH de l'eau de mer dans le passé

4.1 Introduction : l'acidification des océans au cours du passé

Dans le passé, les changements physico-chimiques de l'atmosphère et des océans, comme les changements de température de surface de l'eau de mer, du niveau marin ou de la concentration en CO_2 , ont exercé un contrôle important sur l'évolution biologique (Figure 108). A plusieurs reprises, de telles modifications ont entraîné l'extinction de la plupart des organismes, mettant en péril la biodiversité (Knoll et al., 2007). A certaines périodes géologiques, le pH et la température de l'eau des océans ont été découplés de la saturation en calcite Ω (Pandolfi et al., 2011; Zeebe et Ridgwell, 2011) (Figures 108 et 109). Ainsi, au cours des derniers 540 millions d'années (Ma) des récifs coralliens ont survécu à des concentrations de CO_2 20 fois plus élevées que la concentration de CO_2 préindustrielle, et à des températures 7°C supérieures aux températures actuelles (Figure 108).

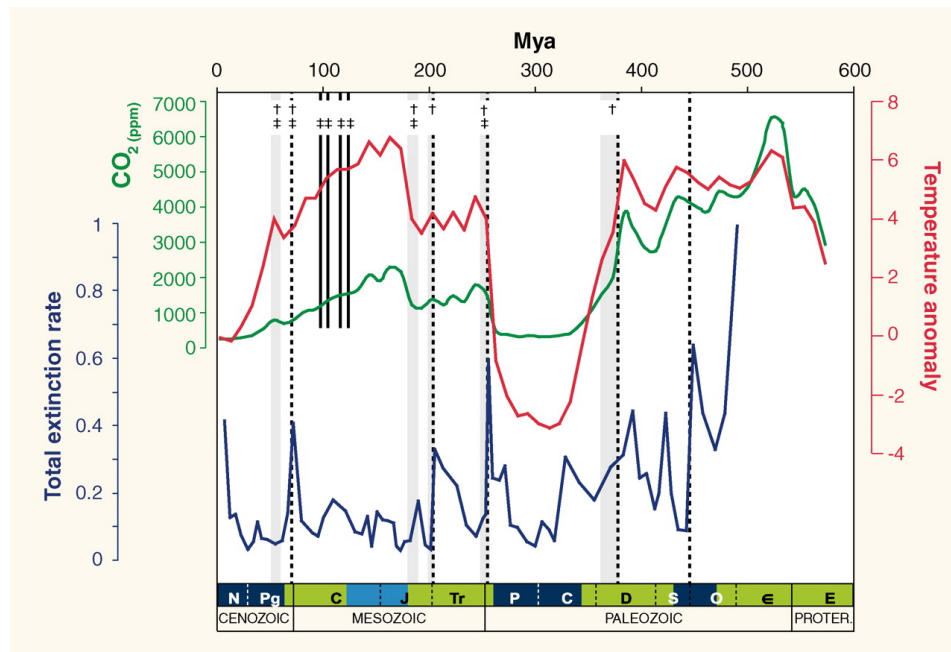


Figure 108: Résumé des principales crises physico-chimiques et biologiques qui ont affecté les récifs coralliens au cours de l'histoire géologique de la Terre. La courbe verte représente la concentration de CO_2 atmosphérique globale (en ppmv). En rouge est représentée l'anomalie de température en $^\circ\text{C}$., en bleu, le taux d'extinction global. Les bandes verticales grisées correspondent aux événements d'extinction en masse, les bandes verticales indiquent les crises biologiques récifales et les barres noires et courtes indiquent les événements d'acidification des océans, comme les événements océaniques anoxiques (OAE, « *Ocean Anoxia Events* ») à 120,5 Ma, 111 Ma, 102 Ma et 93,5 Ma pendant le Crétacé, qui ont eu lieu sur des périodes de temps trop importantes pour affecter la saturation des carbonates dans l'océan et, en conséquence, ne sont pas liés aux crises récifales qui ont eu lieu après. Les événements d'acidification sont indiqués par une croix (Pandolfi et al., 2011).

4. La reconstitution du pH de l'eau de mer dans le passé

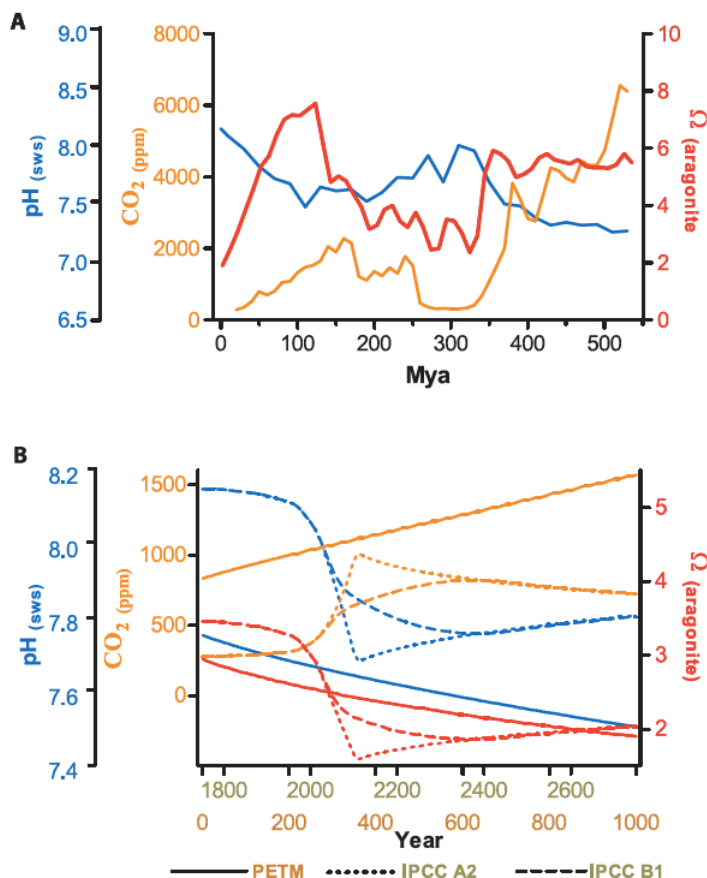


Figure 109: Couplage de modélisations de CO₂, Ω_a et pH sur des échelles courtes et longues de l'histoire géologique de la Terre. (A) Sur les derniers 550 Ma, le CO₂ et le pH ont été négativement corrélés, mais à des périodes la Ω_a modélisée varie souvent de façon indépendante. (B) Pendant le PETM (Maximum thermique du passage Paléocène-Eocène, « Paleocene-Eocene Thermal Maximum ») et sous des scénarios IPCC de changement rapide de la concentration atmosphérique de CO₂ et le CO₂, la saturation de l'aragonite (Ω_a) modélisée et le pH sont étroitement couplés. Il convient de noter que la Ω_a montre une relation clairement négative sous des conditions de changement rapide de la concentration de CO₂, mais cette relation disparaît sous des conditions de changement lent. En effet, des valeurs élevées de Ω_a ont eu lieu en associations avec les valeurs les plus élevées de CO₂ atmosphérique entre

les années 550 et 530 Ma. L'estimation de la Ω des périodes anciennes est basée sur des modèles d'équilibres stœchiométriques en considérant la température de surface de l'eau de mer constante de 15°C, les valeurs de CO₂ du modèle GEOCARB III, les valeurs de Ca, Mg, K et SO₄²⁻ et DIC estimées d'une corrélation précédente entre la pCO₂ et HCO₃⁻ pour les 100 Ma et extrapolée par le modèle GEOCARB III, en considérant la concentration actuelle pour le reste des éléments (Pandolfi et al., 2011).

Dans des conditions de changements de CO₂ très rapides, la boucle de rétroaction négative n'a pas le temps de se mettre en place, ce qui conduit à une diminution simultanée de Ω (Figure 109). Dans toute l'histoire de la Terre, il n'existe pas de diminution de Ω comparable à celle que la Terre est actuellement en train de subir (Zeebe et Ridgwell, 2011). Aussi, la rapidité de la diminution actuelle du pH de l'eau de mer ne peut être comparée à aucune des périodes d'acidification de l'océan qui se sont produites pendant les derniers 300 Ma (Hönisch et al., 2012). Par conséquent, la réponse actuelle des récifs coralliens à de tels changements ne peut pas être comparée à des enregistrements du passé. Il est donc nécessaire d'améliorer notre compréhension des processus géochimiques tels qu'ils ont pu se produire, des interactions entre le pH, la température et la saturation des carbonates et de la compréhension des boucles de rétroaction géochimiques (Veron et al., 2008 ; Pandolfi et al., 2011).

J'ai reconstitué le pH de l'eau de mer à partir des isotopes du bore de coraux profonds et de roches calcaires à différentes échelles de temps, afin de tester la méthode présentée au chapitre précédent.

Des études préliminaires sur des coraux profonds prélevés sur des carottes sédimentaires dans l'océan Atlantique Nord-Est montrent une diminution de leur composition isotopique du bore pendant la dernière centaine d'années (Figure 110) et indiquerait une influence de l'acidification de l'océan d'origine anthropique sur la géochimie de ces coraux profonds. Dans le but d'étudier la variabilité actuelle du pH de l'eau de mer, deux colonies prélevées vivantes en mer de Norvège appartenant aux espèces *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa*, ont permis de reconstituer le pH de l'eau de mer depuis les années 1969 pour *Madrepora oculata* et 1939 pour *Lophelia pertusa*, jusqu'à l'actuel. Cette étude a pour but de reconstituer quantitativement, en continu (pour une seule colonie) et à haute résolution (à échelle annuelle ou biannuelle) le pH de l'eau de mer à l'aide des isotopes du bore contenu dans le squelette de coraux profonds.

Les variations climatiques du dernier cycle climatique (400 ka BP¹⁷) correspondant à la période du Pléistocène tardif, sont les mieux documentées. Cette période est caractérisée par une succession de cycles glaciaires et interglaciaire d'environ 100 ka. En particulier, le Dernier Maximum Glaciaire (LGM, « *Last Glacial Maximum* ») est caractérisée par une forte glaciation des pôles, notamment en Arctique. Au cours de cette glaciation, la concentration de CO₂ a diminué rapidement. Même si cette rapidité n'est pas comparable au changement actuel, l'étude de l'évolution des interactions entre le CO₂ atmosphérique et l'eau de mer pendant le LGM peut nous permettre d'améliorer notre compréhension des mécanismes de rétroaction entre CO₂-océan. La deuxième étude porte sur des coraux appartenant à deux carottes qui couvrent le LGM prélevées à deux kilomètres de distance (Decors 27 et Decors 30). Il est ainsi possible de reconstituer la température de l'eau de mer et le pH de l'eau de mer pendant cette période. Finalement, la méthode de la reconstitution du pH de l'eau de mer a été appliquée à des roches calcaires provenant de la séquence stratigraphique Nama, en Namibie et datées de 553-543 Ma. Les enregistrements actuels effectués à partir de foraminifères permettent de reconstruire le pH de l'eau de mer jusqu'à 300 Ma, c'est-à-dire le Phanérozoïque primitif (Zeebe, 2012). Avant, les organismes calcifiants pélagiques n'existaient pas (Zeebe, 2012) et donc le pH de l'eau de mer et la saturation de l'aragonite et la calcite dans l'eau de mer sont très peu connus (Hönisch et al., 2012) et se limitent à des modèles (Riding, 2006 ; Pandolfi et al., 2011).

¹⁷ BP (« *Before present* ») : désignation de l'année 1950 comme référence pour l'expression des âges géologiques.

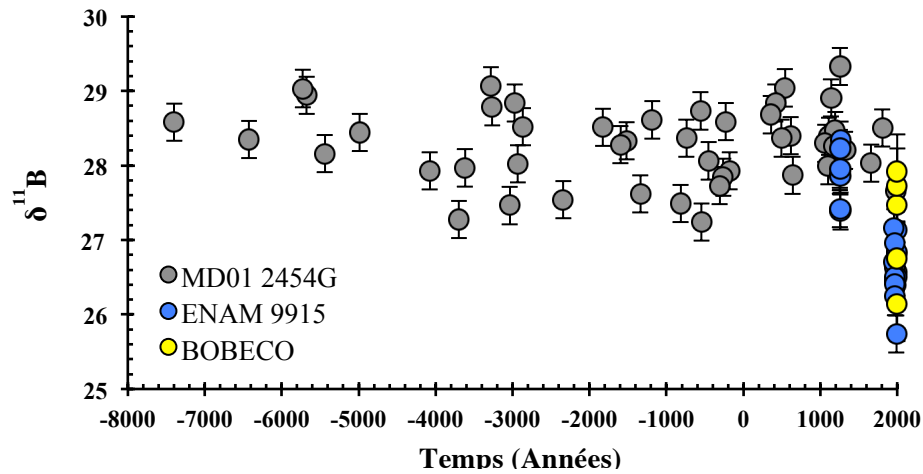


Figure 110 : Variabilité des isotopes du bore ($\delta^{11}\text{B}$, ‰) de coraux *Lophelia pertusa* prélevés dans les carottes sédimentaires ENAM 9915 (55°32'N, 15°40'W, 725 m de profondeur) et MD01 2454G (55°31'N, 15°39'W, 747 m de profondeur). L'enregistrement montre des valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ très faibles pour les dernières dizaines d'années qui ont été confirmées par des échantillons vivants de *Lophelia pertusa* prélevés au même endroit pendant la mission BOBECO (2011) (Douville et al., en prep).

4.2 Reconstitution du pH de l'eau de mer en mer de Norvège et pendant l'ère Anthropique

4.2.1 Introduction

Dans l'océan Atlantique Nord, la région au nord du relief situé dans l'axe du Groenland et d'Ecosse (GSR, « *Greenland-Scotland Ridge* ») et au sud de l'axe allant du détroit de Fram, Spitsbergen au nord de la Norvège est connue sous le nom de mers nordiques. Ce terme regroupe la mer d'Islande, la mer du Groenland et la mer de Norvège. Cette région couvre environ $2,5 \cdot 10^6$ km², c'est-à-dire 0,3 % de la surface de l'océan global. Malgré sa petite taille, son importance est majeure dans le schéma global de circulation océanique, car c'est à ce niveau que les eaux de surface vont s'enfouir en profondeur et former les masses d'eaux profondes.

Les mers nordiques reçoivent la partie nord de la circulation thermohaline de l'Océan Atlantique. Cette région est ainsi la passerelle de l'océan Atlantique Nord vers l'Océan Arctique, où sont formées les eaux les plus denses au monde. Cette ventilation transporte le carbone depuis la surface des régions subtropicales vers les eaux intermédiaires et profondes de l'océan. Les mers nordiques sont le passage obligé du transport du CO₂ de surface vers les eaux profondes et jouent un rôle primordial dans le maintien de la capacité d'absorption de CO₂ atmosphérique de l'océan (Sabine et al., 2004). Olsen et al. (2010) a récemment estimé la quantité totale de carbone d'origine anthropique (C_{ANT}) dans les mers nordiques de 0,9 à 1,4 GtC (1 Gt = 10^{15} g), qui correspond à environ 1 % de la quantité globale de C_{ANT} (Sabine et al., 2004). Par conséquent, malgré sa petite taille, cette région stocke une quantité importante de C_{ANT} (Jeansson et al., 2011).

Les océans ont absorbé environ la moitié du carbone d'origine anthropique émis par l'utilisation de combustibles fossiles (Sabine et al., 2004). En raison de cette absorption de CO₂ émis, le système du carbone dans l'eau de mer n'est pas dans un état stable (Sabine et al., 2004); des changements de l'absorption de CO₂ par les océans sont attendus pour les prochaines décennies, et ont été mis en évidence par des exercices de modélisation (Sabine et al., 2004; Thomas et al., 2007, 2008). Cette absorption a déjà diminué au cours de la dernière décennie (Thomas et al., 2007, 2008 ; Schuster et al., 2009 ; Watson et al., 2009). Cependant, le taux d'absorption de CO₂ interannuel au niveau de l'océan Atlantique Nord est variable (Watson et al., 2009), probablement en raison de la variabilité régionale de la courantologie qui serait induite en partie par des facteurs climatiques comme l'Oscillation Nord Atlantique (NAO, « *North Atlantic Oscillation* ») (Thomas et al., 2007, 2008). De plus, cette région a subi une augmentation de la

chaleur contenue et transportée par ces eaux depuis les années 1960, à des taux plus importants qu'à n'importe quel autre endroit dans le globe (Levitus et al., 2009).

Comprendre les variations inter-décennales des caractéristiques physicochimiques dans la mer de Norvège est important en raison de son rôle majeur dans la circulation thermohaline, en vue de la prédiction du climat futur. En effet, suite aux changements environnementaux qui ont eu lieu pendant les dernières décennies, il est prédit que la circulation thermohaline ralentira fortement et affectera ainsi le climat global de la planète. Dans cette section, la variabilité passée du pH en mer de Norvège à partir des isotopes du bore est étudiée dans le but de mieux contraindre la variabilité naturelle et anthropique du pH sur les masses d'eau. Pour cela deux colonies de coraux profonds appartenant aux espèces *Lophelia pertusa* et *Madrepora oculata* prélevées vivantes en 2007 dans le récif corallien Røst Reef (67°N, 9°E) et ont été datées à leur base à 67 ± 3 et 40 ± 3 ans, respectivement.

D'une manière générale, la mer de Norvège est caractérisée par la présence de nombreux récifs coralliens profonds (Fosså et al., 2005). En particulier, le Røst Reef est le récif corallien profond le plus grand au monde (Fosså et al., 2005; Purser et al., 2013). Son écosystème dépend fortement du taux de saturation de l'aragonite de l'eau de mer et donc du pH. Une meilleure connaissance des variations de pH et de température du passé récent, ainsi que des paramètres qui les ont modifiées, permettra de mieux prédire l'évolution future du pH de cet environnement.

4.2.2 Le Røst Reef

La mer de Norvège abrite de nombreux récifs coralliens profonds (Fosså et al., 2005) (Figure 111). Le Røst Reef été découvert en 2002 lors d'une étude de routine et recouvre une surface d'environ 40 km de long et 3 km de large (Figure 112). Il est localisé entre 300 et 400 m de profondeur sur les pentes continentales de l'archipel de Lofoten, en mer de Norvège (Purser et al., 2013). Les données sonar ont montré que les coraux croissent le long de la falaise créée après un glissement de terrain il y a 4000 ans (Laberg et Vorren, 2000) (Figure 111). Les caractéristiques géologiques du récif sont complexes, notamment par les pentes prononcées et les crêtes récifales découpées qui mesurent plusieurs dizaines de mètres. Les explorations par ROV ont montré la présence de monts carbonatés jusqu'à 2 km du changement de pente entre le talus continental et le glissement de terrain. On trouve également de nombreux monts carbonatés au niveau de ce changement de pente (Fosså et al., 2005). La plus grande densité de colonies de *Lophelia pertusa* se trouve au niveau de la partie supérieure de la falaise, au sommet de crêtes récifales entre 300 et 380m de profondeur (Fosså et al., 2005). Ce récif corallien abrite une très

4. La reconstitution du pH de l'eau de mer dans le passé

grande diversité biologique et il fait partie d'une protection environnementale mise en place par le Ministère de la Pêche norvégien en 1999.

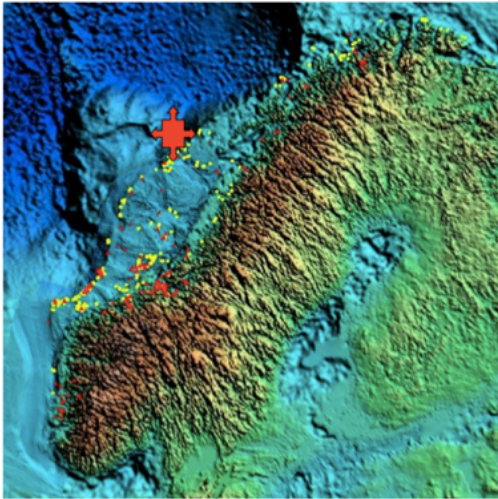
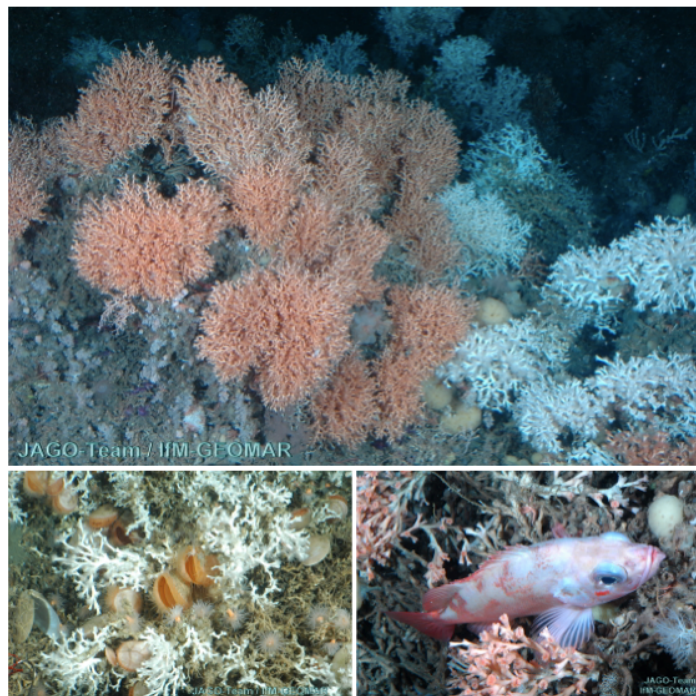


Figure 111 : Localisation géographique de Røst Reef. (A) Le récif corallien de Røst Reef se trouve au niveau du changement de pente entre le plateau et le talus continental. Cette pente est fortement accentuée en raison d'un glissement de terrain qui a eu lieu il y a 4000 ans environ. Les points jaunes et rouges indiquent la localisation des autres récifs coralliens en mer de Norvège¹⁸.

Figure 112 : Images prises par le submersible Jago sur le Røst Reef en mer de Norvège au cours de la mission ARKIIa-c sur le navire océanographique Polarstern en 2007. J. Hall-Spencer (Université de Plymouth).



¹⁸ Photo issue de la présentation « *Consequences of ocean acidification for fisheries* » de Jan Helge Fossa, Richard Bellerby et Tore Jakobsen dans le cadre du congrès « 7th Baltic Sea Science Congress 2009 », 17-21 Août 2009, Tallin, Estonie (http://www.scor-int.org/High_CO2_II/Presentations/Fossa.pdf).

D'autres espèces coralliennes, notamment *Madrepora oculata*, ainsi que de nombreuses espèces d'éponges et de poissons cohabitent dans cet environnement (Purser et al., 2013 ; Jason Hall-Spencer, communication personnelle). Deux autres récifs ont été temporairement conservés grâce à la loi environnementale norvégienne « *Norwegian Nature Conservation Act* » (Fosså et al., 2005). Malgré cela, il est estimé qu'environ 30 à 50 % des récifs coralliens norvégiens ont été endommagés par la pêche par chalutage à ce jour (Fosså et al., 2002; Hall-Spencer et al., 2002).

4.2.3 Les mesures locales du pH de l'eau de mer

Les mesures de pH local proviennent des bases de données GLODAP (« *Global Ocean Data Analysis Project* ») et CARINA (« *CARbon In the North Atlantic ocean* ») (Key et al., 2004 ; Carbon Dioxide Information Analysis Center, 2012). Ces bases de données contiennent de nombreux sites de mesures de paramètres océanographiques (Figure 113), mais seuls quelques sites présentent des données de pH mesuré. Ces sites sont répertoriés dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Tableau de synthèse des informations environnementales locales utilisées dans le cadre de cette étude et disponibles dans les bases de données GLODAP et CARINA (points rouges, Figure 113) (Key et al., 2004 ; Carbon Dioxide Information Analysis Center, 2012).

| Station | Glodap 44143-B | Glodap 44143-B | Carina 318-B | Carina 316-B | Carina- 119 | Carina- 120 | Carina- 121 |
|--|-------------------|-------------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|
| Date | 1981 | 1981 | 1997 | 1997 | 2002 | 2002 | 2002 |
| Latitude | 64,83N | 64,83N | 63,53N | 62,99N | 66N | 66N | 66N |
| Longitude | 6,23W | 6,23W | 2,04W | 3,43W | 8,83E | 9,99E | 10,4E |
| Profondeur (m) | 343 | 419 | 396 | 395 | 332 | 268 | 323 |
| Température (°C) | N/A | N/A | N/A | N/A | 6,98 | 7,01 | 7,14 |
| Salinité | N/A | N/A | N/A | N/A | 35,16 | 35,16 | 35,16 |
| pH (Echelle totale) | 8,09 | 8,08 | 8,064 | 8,073 | 8,026 | 8,021 | 8,01 |
| Etat de saturation de l'aragonite (Ω_a) | N/A | N/A | N/A | N/A | 1,68 | 1,68 | 1,64 |
| Alcalinité totale (mmol/kg _{EDM}) | N/A | N/A | N/A | N/A | 2304 | 2307 | 2304 |
| DIC | N/A | N/A | N/A | N/A | 2143 | 2148 | 2148 |

4.2.4 Détermination du taux d'acidification en mer de Norvège à partir des isotopes du bore

L'application de la calibration expérimentale et des deux méthodes de calcul du pH à partir des isotopes du bore, présentées dans le Chapitre 3.4 (page 162) sur les échantillons de *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* conduit à l'obtention d'un taux d'acidification de -0,0022 à -0,0024 unités de pH.an^{-1} pour la période 1969-2007 (*Madrepora oculata*) et de -0,0022 à -0,0027 unités de pH.an^{-1} pour la période 1939-2007 (*Lophelia pertusa*).

Le taux d'acidification de *Lophelia pertusa* est légèrement supérieur à celui de *Madrepora oculata*, mais reste inclus dans les barres d'erreurs de la méthode. Ces erreurs ont été estimées à partir de la technique statistique Bootstrap utilisant le logiciel R (R Core Team, 2012) ou le logiciel Matlab¹⁹. La technique de Bootstrap réalise un échantillonnage aléatoire dans le nuage de densité de chaque variable, si ces dernières suivent une loi de probabilité normale.

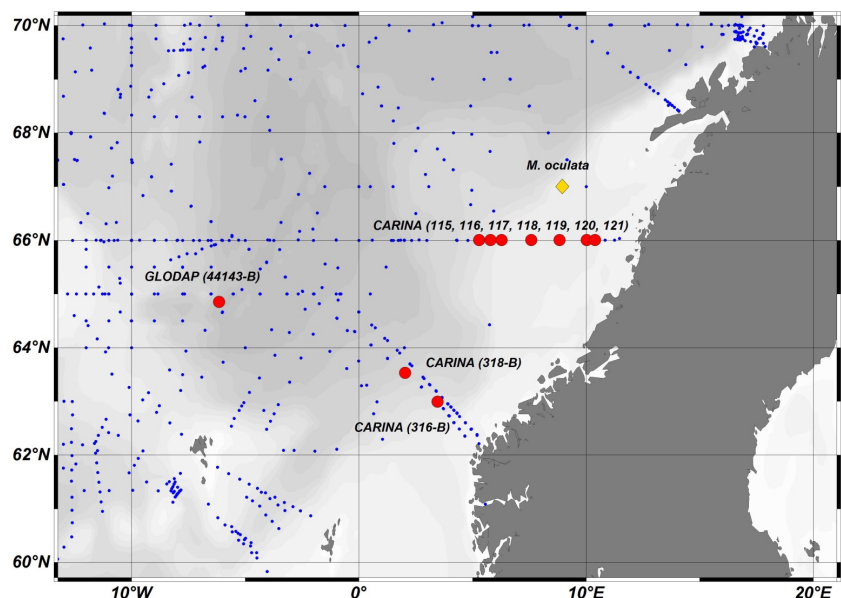


Figure 113 : Carte régionale des sites où des mesures de paramètres océanographiques (température, salinité, etc) sont disponibles dans les bases de données GLODAP et CARINA (points bleus) (Carbon Dioxide Information Analysis Center, 2012; Key et al., 2004). Les stations en rouge présentent des données de pH mesuré. Graphe ODV (Schlitzer, 2012).

¹⁹ Code écrit par Paolo Montagna

Ceci a été vérifié pour chacune des variables des isotopes du bore, du carbone et de l'oxygène par les tests de normalité (XLSTAT, Addinsoft SARL). A partir de ces valeurs, la pente est calculée, et les taux d'acidification sont ainsi compilés. Avec un nombre élevé de boucles d'échantillonnage aléatoire, Bootstrap permet d'avoir une erreur estimée sur le taux d'acidification. Cette erreur a été estimée à $\pm 0,0005$ unités de pH.an^{-1} et tient compte de la grande variabilité des isotopes du carbone et de l'oxygène qui ont été mesurés au sein de chaque échantillon. C'est pour cela qu'elle est légèrement supérieure à celle qui est généralement publiée dans la littérature pour les enregistrements de mesures de pH dans les stations hydrologiques fixes (entre $\pm 0,0001$ et $\pm 0,0003$ unités de pH.an^{-1}) (Bates, 2007, 2012 ; Santana-Casiano et al., 2007 ; Dore et al., 2009 ; Byrne et al., 2010 ; González-Dávila et al., 2010).

Pour *Madrepora oculata*, l'ensemble des méthodes de calcul du pH de l'eau de mer à partir des isotopes du bore produit des équations (du premier degré ou linéaires) présentant des pentes similaires, mais avec des interceptions avec l'axe Y différentes (Figure 114). Les valeurs obtenues sont comparées avec des données instrumentales répertoriées dans les bases de données GLODAP et CARINA (Key et al., 2004 ; Carbon Dioxide Information Analysis Center, 2012) (Figures 114 et 116). Une simple application de la régression linéaire entre le pH interne ou biologique et le pH de l'eau de mer (appelé ΔpH par Trotter et al. (2011), soit l'effet vital ou $\Delta\delta^{11}\text{B}$) (Trotter et al., 2011) des échantillons sélectionnés pour la calibration expérimentale, produit des valeurs proches de 8,4 à 8,3 unités de pH en échelle totale (Figure 114). De la même façon, le pH obtenu à partir de la méthode itérative (Trotter et al., 2011) produit des valeurs d'environ 8,3 unités de pH. En revanche, la méthode de Hönisch et al. (2007) produit des valeurs de pH plus proches des valeurs de pH des mesures instrumentales, aussi bien par l'utilisation du coefficient de fractionnement isotopique $\alpha_{\text{B3-B4}}=1,015$ déterminé dans le Chapitre 3.4 (page 162) que par l'utilisation du coefficient de fractionnement $\alpha_{\text{B3-B4}}=1,020$ déterminé empiriquement pour toutes les espèces en considérant un écart constant par rapport à l'équilibre, caractéristique de cette méthode (Figure 114).

Pour *Lophelia pertusa*, les différentes méthodes produisent des valeurs de pH de l'eau de mer similaires, comprises entre 8,20 et 7,95 (en excluant les deux derniers polypes dont les valeurs reconstituées de pH sont très faibles) (Figure 115). Les derniers polypes, notamment de *Lophelia pertusa* sont susceptibles d'avoir subi un biais de leur valeur isotopique de bore en raison de l'une contribution plus importante de COC (Section 3.5.2, Figure 88). En principe cet effet est corrigé par l'analyse en composante principale, mais la participation d'un autre type d'effet vital ne peut pas être exclue sur ces échantillons.

4. La reconstitution du pH de l'eau de mer dans le passé

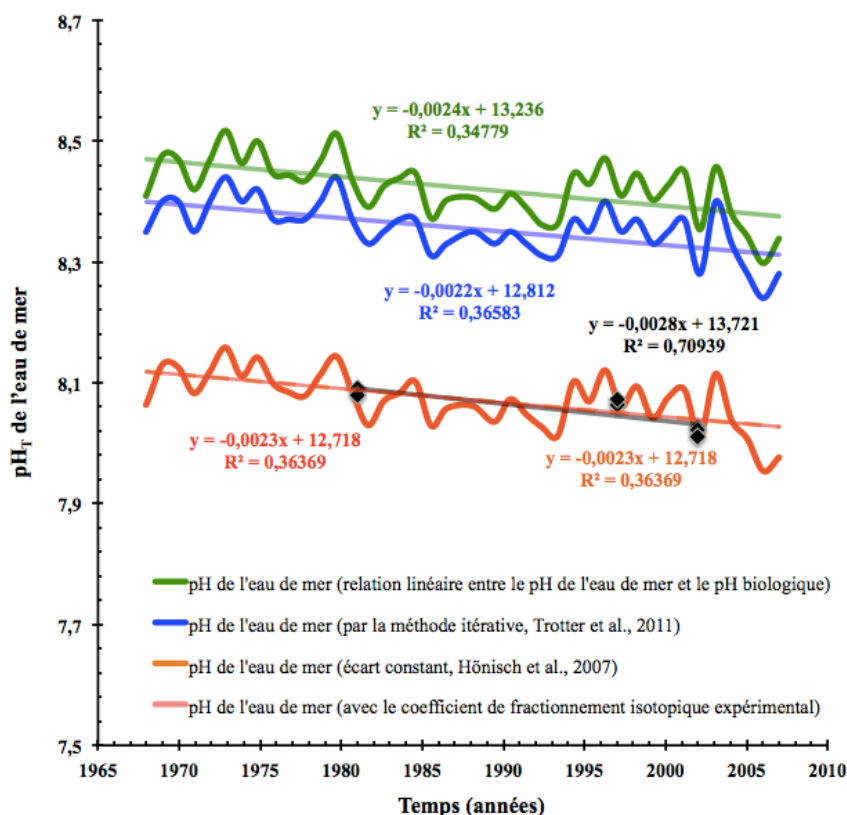


Figure 114 : Reconstitution du pH de l'eau de mer à partir des isotopes du bore dans l'échantillon de *Madrepora oculata* prélevé en mer de Norvège. Les isotopes du bore ont été corrigés de l'effet vital lié à la présence de microstructures par ACP (Section 3.5.3, page 197). Les deux méthodes présentées dans le Chapitre 3.3 (page 146) (Hönisch et al., 2007; Trotter et al., 2011) ont été employées pour le calcul du pH de l'eau de mer. Les données sont comparées à des mesures de pH issues des bases de données GLODAP et CARINA (Carbon Dioxide Information Analysis Center, 2012; Key et al., 2004). Les taux d'acidification obtenus à partir de chacune des méthodes sont indiqués par la pente de leur régression linéaire.

L'application de la régression linéaire entre l'effet vital et le pH de l'eau de mer (Trotter et al., 2011) et de la régression linéaire simple entre le pH interne et le pH de l'eau de mer des échantillons de culture produisent des valeurs de pH similaires (Figure 115). La méthode de Hönisch et al. (2007) utilisant le coefficient de fractionnement isotopique $\alpha_{B3-B4}=1,017$ déterminé dans le Chapitre 3.4 (page 162), produit des valeurs de pH de l'eau de mer légèrement plus élevées que les autres reconstitutions (Figure 115). Dans ce cas, l'accord entre les mesures instrumentales des années 1981, 1997 et 2002 des bases de données GLODAP et CARINA (Key et al., 2004 ; Carbon Dioxide Information Analysis Center, 2012) et les reconstitutions de pH est moins satisfaisant que celui obtenu dans le cas de *Madrepora oculata* (Figure 115). De plus, la discontinuité de l'enregistrement au cours d'une période de temps plus longue que celle de

4. La reconstitution du pH de l'eau de mer dans le passé

Madrepora oculata, rendent difficile le choix de la méthode la plus adéquate pour la reconstitution de cet enregistrement.

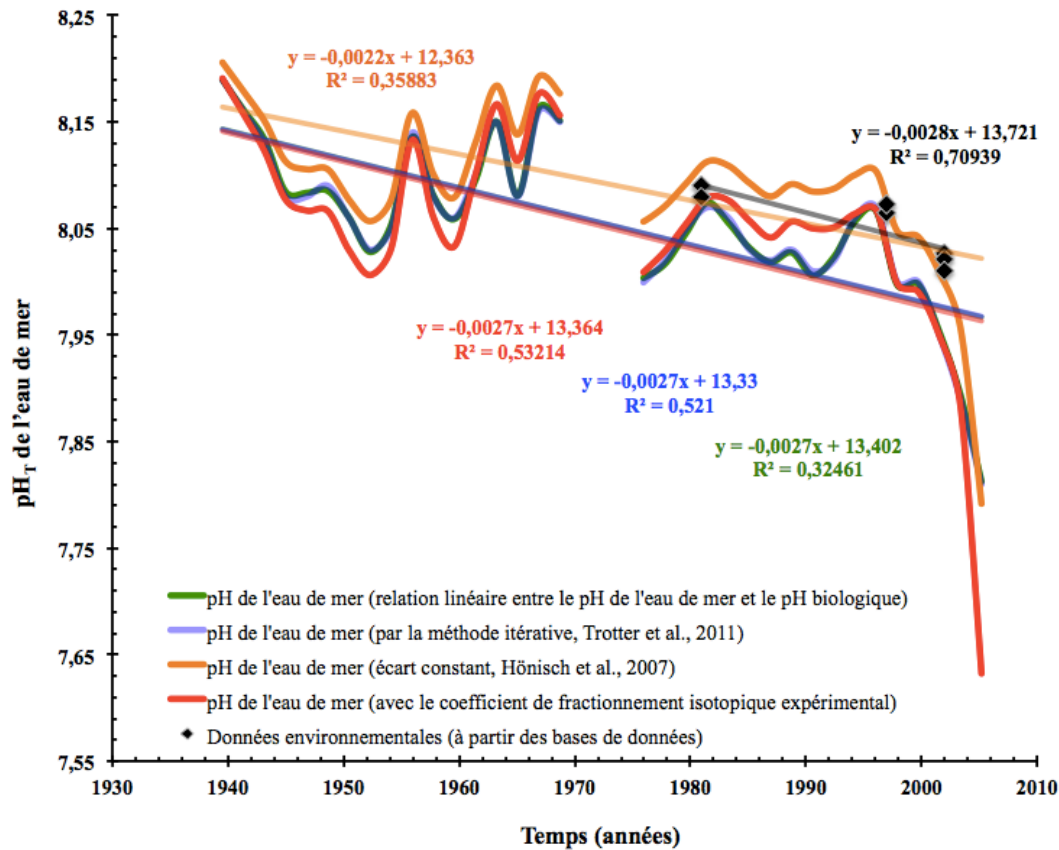


Figure 115 : Reconstitution du pH de l'eau de mer à partir des isotopes du bore dans l'échantillon de *Lophelia pertusa* prélevé en mer de Norvège. Les deux méthodes présentées dans le Chapitre 3 (Hönlisch et al., 2007; Trotter et al., 2011) ont été employées pour le calcul du pH de l'eau de mer. Les données sont comparées à des mesures de pH issues des bases de données GLODAP et CARINA (Carbon Dioxide Information Analysis Center, 2012; Key et al., 2004). Les taux d'acidification obtenus à partir de chacune des méthodes sont indiqués par la pente de leur régression linéaire.

Ce décalage de 0,2 à 0,3 unités de pH observé, entre la méthode de Trotter et al. (2011) qui établit la régression linéaire de ΔpH et le pH de l'eau de mer et la méthode de Hönlisch et al. (2007) (Figure 114) est probablement dû à l'application d'une seule courbe de calibration à deux espèces de coraux profonds. En effet, la plupart des données sélectionnées pour la courbe de calibration expérimentale (Chapitre 3.4) sont des échantillons de *Lophelia pertusa*. La courbe de calibration proposée ne représente pas totalement les variations des isotopes du bore de *Madrepora oculata* par rapport au pH et le ΔpH ou l'effet vital de cette espèce est sûrement plus

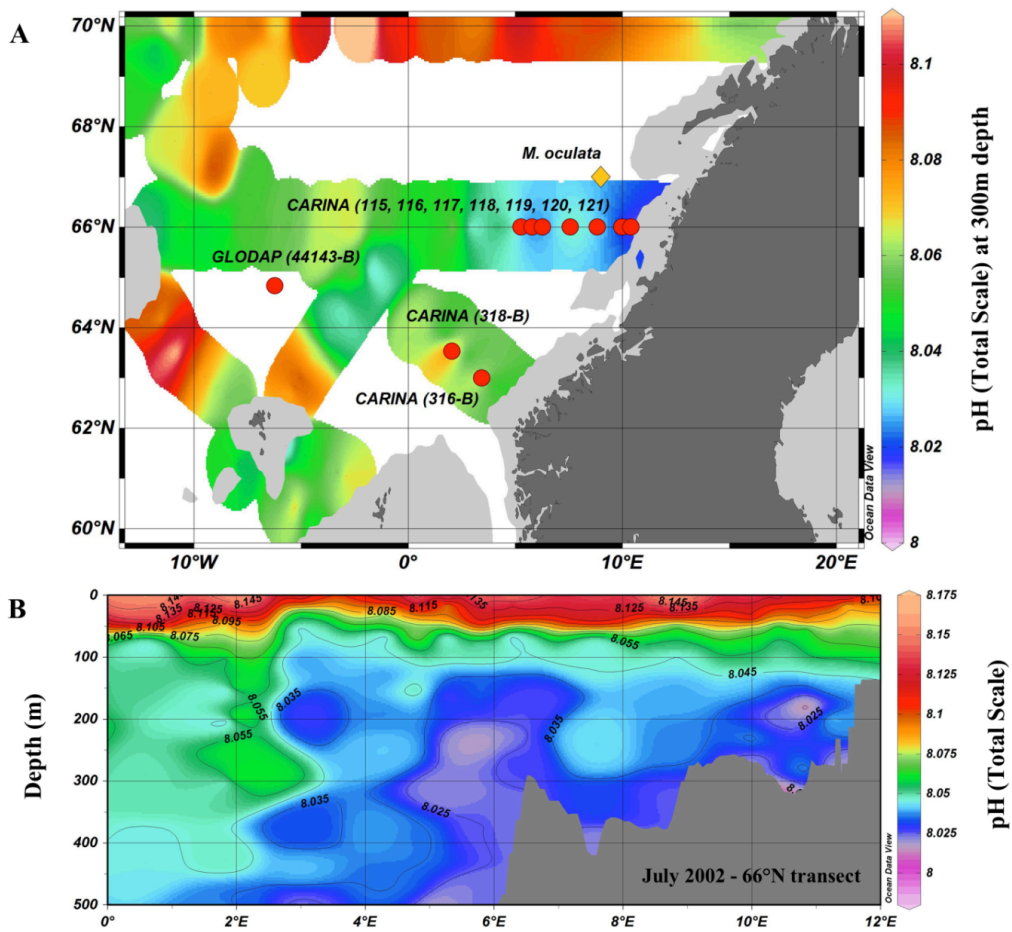


Figure 116 : (A) Données de pH pour la mer de Norvège à 300 m de profondeur à partir des bases de données GLODAP et CARINA pour Juillet 2002. (B) Profil de pH le long de la section de 66°N. Le corail est située dans la zone de pH= 8,02 unités pH pour Juillet 2002 (Key et al., 2004 ; Carbon Dioxide Information Analysis Center, 2012). Graphe réalisé par ODV (Schlitzer, 2012).

élevé que celui de *Lophelia pertusa*. Ainsi, les reconstitutions fournies par *Madrepora oculata* induisent une régulation du pH interne (et donc d'effet vital) plus importante que *Desmophyllum dianthus* (Anagnostou et al., 2012; McCulloch et al., 2012a) et que *Lophelia pertusa*.

Cette différence d'effet vital entre les deux espèces étudiées se traduit en terme de variation de coefficient isotopique α_{B3-B4} . Le $\alpha_{B3-B4}=1,015$ conduit à des valeurs absolues très basses pour *Lophelia pertusa* et très hautes pour *Madrepora oculata* (Figures 114 et 115), en comparaison avec les mesures de pH de l'eau de mer disponibles dans les bases de données GLODAP et CARINA (Key et al., 2004 ; Carbon Dioxide Information Analysis Center, 2012) (Figure 116). Par rapport aux pentes obtenues lors de l'application d'autres méthodes de calcul

avec d'autres α_{B3-B4} , l'impact de α_{B3-B4} sur la pente obtenue est faible, notamment pour *Madrepora oculata*.

Ces résultats montrent qu'il existe un accord entre les résultats obtenus pour *Lophelia pertusa* à partir de la courbe de calibration et en utilisant les méthodes de Trotter et al. (2011) et Hönisch et al. (2007) pour le calcul du pH à partir des isotopes du bore. Cette courbe de calibration ne peut donc être appliquée que sur l'espèce *Lophelia pertusa* ; pour *Madrepora oculata* l'effet vital implique une constante différente de celle établie pour la calibration de *Lophelia pertusa*. Cependant la valeur de cette constante propre à chaque espèce reste mal contrainte. Pour l'instant, il n'y a pas suffisamment de points expérimentaux mesurés sur *Madrepora oculata* pour estimer une constante pertinente. Malgré cela, comme la pente de la calibration est identique pour toutes les espèces (Chapitre 3.4, page 162), les taux d'acidifications obtenus sont les mêmes quelle que soit la technique utilisée. Ainsi, la calibration spécifique est essentielle pour la détermination des valeurs absolues du pH de l'eau de mer, mais non nécessaire pour déterminer la pente de la variation du pH.

Il est alors possible d'obtenir des reconstitutions du pH de l'eau de mer très similaires. En effet les deux méthodes employées tiennent compte de l'effet vital de façon différente. La méthode de Trotter et al. (2011) calcule le fractionnement isotopique du bore par rapport au fractionnement du bore théorique dans l'eau de mer (application du coefficient de fractionnement isotopique du bore $\alpha_{B3-B4} = 1,027$ (Klochko et al., 2006) à 25°C au niveau de l'espace de calcification. La méthode de Hönisch et al. (2007) calcule le coefficient de fractionnement isotopique α_{B3-B4} qui induit la différence entre la composition isotopique mesurée dans le corail et la composition isotopique théorique calculée à partir de la spéciation du bore en fonction du pH de l'eau de mer.

En théorie, les deux échantillons de *Lophelia pertusa* et *Madrepora oculata* devraient enregistrer le même taux d'acidification sur la même période de temps (Figure 117). Si l'on considère les taux d'acidification sans les barres d'erreur, le taux d'acidification pour *Madrepora oculata* est de -0,0022 à -0,0024 $\pm 0,0005$ unités de pH.an⁻¹ pour la période 1969-2007 et pour *Lophelia pertusa* -0,0022 à -0,0027 $\pm 0,0005$ unités de pH.an⁻¹ pour la période de 1939-2007 (Figure 117). Cependant, bien que cette différence de pentes de régressions linéaires, toutes méthodes de calcul de pH confondues, soit dans les barres d'erreurs de la technique ($\pm 0,0005$ unités de pH.an⁻¹), *Lophelia pertusa* semble enregistrer un taux légèrement supérieur. Celui-ci est très dépendant des valeurs non disponibles entre les années 1970 et 1976 et des faibles compositions isotopiques du bore des polypes les plus récents. Ces polypes sont particulièrement enrichis en COC (Section 3.5.2, Figure 88). Par ailleurs, les deux espèces sont caractérisées par

un déphasage de la variabilité inter-décennale qui indique que l'intégration du signal au sein du squelette est différente.

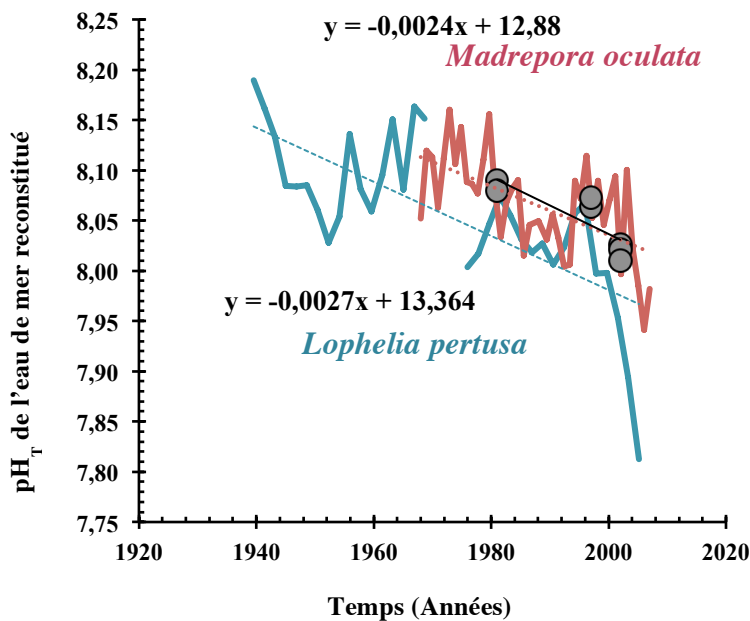


Figure 117 : Enregistrements de pH de l'eau de mer calculés à partir des isotopes du bore des échantillons *Madrepora oculata* (rose) et *Lophelia pertusa* (bleu). Les traits rouges indiquent les données environnementales mesurées et disponibles dans les bases de données CARINA et GLODAP (Key et al., 2004 ; Carbon Dioxide Information Analysis Center, 2012). Les droites de régression sont établies pour chacune des espèces et leur pente correspond au taux d'acidification. Le trait noir correspond à la régression linéaire pour les données environnementales.

4.2.5 Un taux d'acidification élevé en mer de Norvège

Ces taux d'acidification déterminés pour la mer de Norvège sont légèrement plus importants que ceux publiés dans la littérature pour l'océan Atlantique : $-0,0017 \pm 0,0001$ unités de $\text{pH} \cdot \text{an}^{-1}$ pour la station BATS à proximité des Iles Bermudes dans la mer des Caraïbes (Bates, 2007, 2012) et $-0,0018 \pm 0,0003$ unités de $\text{pH} \cdot \text{an}^{-1}$ pour la station ESTOC à proximité des Iles Canaries (Santana-Casiano et al., 2007 ; González-Dávila et al., 2010). Les eaux de surface du gyre subpolaire du l'Océan Atlantique Nord (NASPG, « *North Atlantic SubPolar Gyre* ») subissent des taux d'acidification similaires (Vázquez-Rodríguez et al., 2012). Plus au nord, à proximité de l'Islande, le taux d'acidification en hiver des eaux de surface est de $-0,0024 \pm 0,0005$ unités de $\text{pH} \cdot \text{an}^{-1}$ entre 1985 et 2008 (Olafsson et al., 2009), et celui de la mer du Nord, également pour les eaux de surface de $-0,0020 \pm 0,0005$ unités de $\text{pH} \cdot \text{an}^{-1}$ (Beare et al., 2013 ; Provoost et al., 2010). Une forte influence de la productivité biologique est mise en évidence en

mer du Nord (Provoost et al., 2010 ; Beare et al., 2013), par une augmentation du taux d'acidification de 0,01 à 0,025 de 1975 à 1985 puis une forte diminution de -0,02 to -0,03 entre 1998 et 2006 (Provoost et al., 2010). Le taux d'acidification élevé en mer de Norvège est conforté par l'accord entre l'enregistrement de pH et les données de mesures de pH à partir des bases de données GLODAP et CARINA. Ces mesures montrent à elles seules un taux d'acidification de -0,0028 unités de pH.an⁻¹ et indiquent un taux d'acidification élevé en mer de Norvège.

Par ailleurs, les valeurs de pCO₂ dans l'eau de mer à 340 m de profondeur reconstituées à partir des isotopes du bore sont comprises entre 250 µatm et 400-450 µatm (Figure 118). Cette pression partielle est plus élevée que celle de l'atmosphère : la pression partielle était de 370 µatm en 1970 à plus de 380 µatm en 2007 (Tans et al., 2014). Ainsi, comme la pression partielle de CO₂ dans l'eau de mer est supérieure que celle de l'atmosphère, cette région agit comme un puits de CO₂, comme cela est indiqué dans la littérature (Skjelvan et al., 2005, 2008 ; Watson et al., 2009).

La pression partielle de CO₂ dans l'eau de mer à 340 m de profondeur (pCO₂-EDM) est calculée avec le logiciel CO2SYS (Lewis and Wallace, 1998) à partir de deux paramètres du système des carbonates marins : le pH reconstitué et l'alcalinité totale qui est considérée constante à 2305 µM. Le système des carbonates marins peut être défini à partir de 6 paramètres : pCO₂, [CO₂], [HCO₃⁻], [CO₃²⁻], pH, TCO₂, et TA. TCO₂ est la quantité totale de CO₂ et TA est l'alcalinité totale ; mais il suffit de connaître deux d'entre eux pour pouvoir calculer les 4 paramètres restants (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001 ; Gattuso et Hanson, 2011). L'alcalinité totale a été estimée à partir des données obtenues par les bases de données GLODAP et CARINA : l'alcalinité totale à 66°N est de 2305 µmol.kg⁻¹ de solution d'eau de mer et la salinité de 35,16 (Key et al., 2004 ; Carbon Dioxide Information Analysis Center, 2012). L'alcalinité totale ne varie peu entre les latitudes 50°N et 70°N (Steinacher et al., 2009). Les concentrations de 0,83 µmol.kg⁻¹ pour le phosphate et 6,64 µmol.kg⁻¹ pour le silicate ont été obtenues de la base de données CARINA. Ces paramètres ont été considérés constants pendant la durée de vie des deux coraux, ainsi que pour les projections dans le futur. Les calculs du système des carbonates ont été faits avec les constantes de dissociation de l'acide carbonique dans l'eau de mer K1 et K2 (Mehrbach et al., 1973) réajustés (Dickson et Millero, 1987), avec la concentration de KSO₄ apportée par Dickson (1990) et la concentration totale en bore établie par Uppstrom (1974).

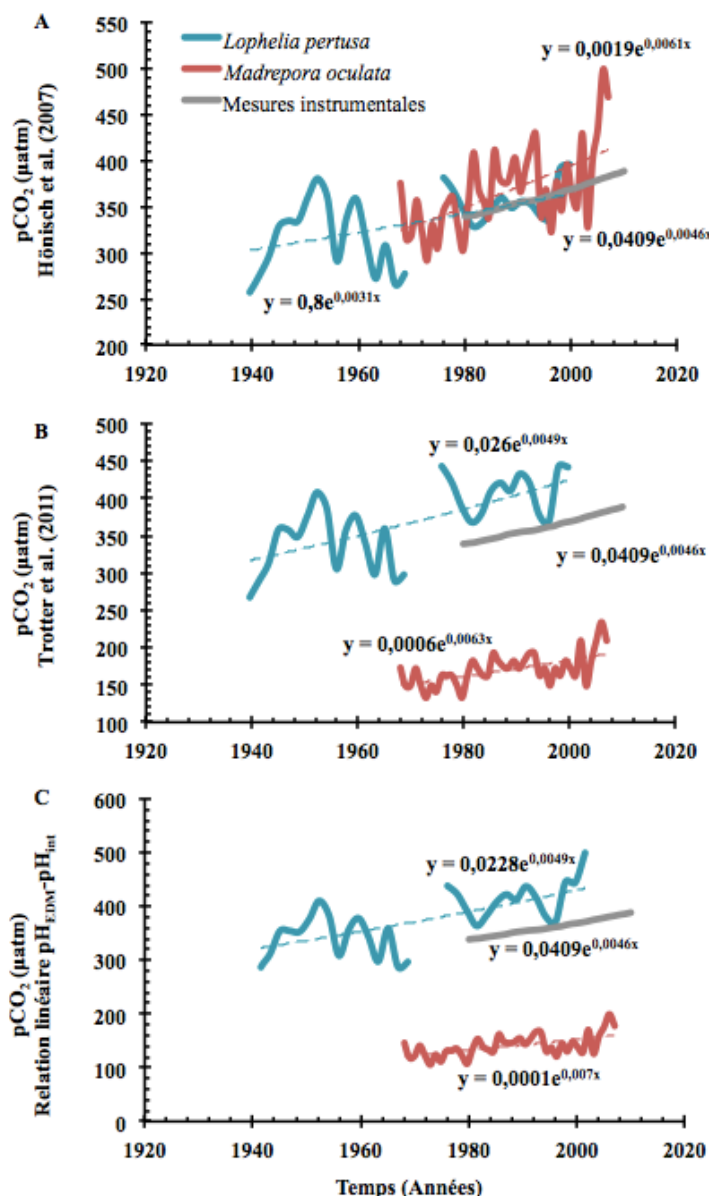


Figure 118 : Pression partielle de CO₂ dans l'eau de mer à 340 m de profondeur (pCO_{2-EDM}) calculée à partir du pH de l'eau de mer reconstituée. Les paramètres pris en compte lors du calcul de pCO_{2-EDM} sont expliqués dans le texte, et suivent l'hypothèse principale qu'ils ont été constants au cours de la durée de vie des deux coraux. (A) pCO_{2-EDM} calculée à partir du pH (échelle totale) reconstitué à partir de la méthode de Hönlisch et al. (2007), c'est-à-dire avec un effet vital constant et en utilisant le coefficient de fractionnement isotopique $\alpha_{B3-B4} = 1,020$ (B) pCO_{2-EDM} calculée à partir du pH (échelle totale) reconstitué à partir de la méthode de Trotter et al. (2011). (C) pCO_{2-EDM} calculée à partir du pH (échelle totale) reconstitué à partir de la relation linéaire entre le pH de l'eau de mer et le pH interne ou biologique mise en évidence pour les échantillons de culture sélectionnés pour la calibration expérimentale (Chapitre 3.4). Les mesures instrumentales (en gris) correspondent aux moyennes mensuelles de CO₂, et ensuite moyennées sur la surface globale des océans (Tans et al., 2014) (<http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>).

Les différentes méthodes de calcul du pH de l'eau de mer ont un impact sur la pCO_{2-EDM} reconstituée. Pour *Madrepora oculata*, le pH reconstruit à partir de la méthode de Hönlisch et al. (2007) (avec le coefficient de fractionnement isotopique $\alpha_{B3-B4} = 1,020$ et un décalage constant correspondant à l'effet vital) a été utilisé, et pour *Lophelia pertusa*, c'est le pH obtenu par la méthode itérative de Trotter et al. (2011) qui a été utilisé. Ces choix ont été faits car ce sont les deux techniques qui représentent le mieux le pH de l'eau de mer reconstitué pour les deux espèces, en tenant compte des limites de la calibration expérimentale (Chapitre 3.4) et des valeurs de pH des bases de données GLODAP et CARINA. Les autres méthodes montrent une pCO_{2-EDM}

très faible pour *Madrepora oculata*. Ceci illustre à nouveau l'effet de la spécificité de la calibration expérimentale sur la détermination des valeurs absolues des paramètres du système des carbonates.

Ces taux d'acidification élevés en mer de Norvège peuvent être causés par divers facteurs, dont le taux élevé de carbone anthropique du Courant Nord Atlantique (NAC, « *North Atlantic Current* ») en mer de Norvège, la ventilation importante des eaux intermédiaires (Orr, 2011; Resplandy et al., 2013) et la présence d'un facteur de Revelle élevé qui favoriserait l'absorption du CO₂ anthropique. En plus de la décroissance du pH de l'eau de mer enregistrée dans le signal des isotopes du bore des deux coraux étudiés, le signal est aussi caractérisé par des variations inter-décennales. Ces variations peuvent être liées aux processus de convection et d'échange de CO₂ entre la surface de l'eau de mer et l'atmosphère par le NAC.

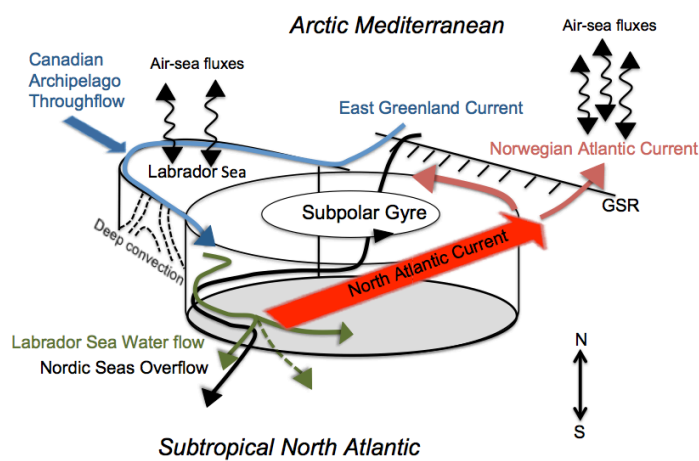
Les eaux des hautes latitudes sont caractérisées par une plus grande sensibilité à l'augmentation de la concentration de CO₂ atmosphérique en raison des faibles températures et des conditions de solubilisation favorables (Fabry, 2009). Ainsi, plus la latitude augmente, plus des taux d'acidification importants sont attendus (Sabine et al., 2004 ; Fabry, 2009 ; Olafsson et al., 2009 ; Orr, 2011 ; Resplandy et al., 2013).

Des taux d'acidification élevés en sub-surface

Des études du suivi du pH *in situ* (Olafsson et al., 2009) et celles effectuées à partir de données du cycle du carbone sur des navires océanographiques entre 1981 et 2005 (Vázquez-Rodríguez et al., 2012) indiquent que les couches profondes de l'océan Atlantique Nord subissent des taux d'acidification bas en comparaison avec ceux de surface, en raison du manque de contact avec l'atmosphère actuelle. Pour les eaux profondes (1500-1850 m) en mer d'Islande un taux d'acidification de -0,0006 unités de pH.an⁻¹ a été observé (Olafsson et al., 2009). Cependant, des taux d'acidification élevés ont été mis en évidence dans les masses d'eau de sub-surface (Dore et al., 2009 ; Byrne et al., 2010 ; Bates et al., 2012), où se trouvent les eaux modales issues des gyres. Les eaux formées par le processus de convection induit par le gyre de l'océan Atlantique Nord (NASPG, « *North Atlantic Subpolar Gyre* ») sont dites modales (Hátún et al., 2005; Read, 2000) (Figure 119). Ces gyres, aussi bien dans l'océan Pacifique (Dore et al., 2009 ; Byrne et al., 2010) que dans l'océan Atlantique (Bates, 2012; Pérez et al., 2013) transforment les eaux de surface tropicales et subtropicales en eaux modales de sub-surface ou intermédiaires (Read, 2000). Au niveau de l'océan Atlantique Nord, ce processus fait partie de la circulation méridionale de renversement des eaux nord-Atlantique (AMOC, « *Atlantic Meridional Overturning Circulation* ») (Blindheim et al., 2000; Vázquez-Rodríguez et al., 2012; Pérez et al.,

2013) (Figure 119). Une partie du courant NAC est entraînée dans le Gyre Subpolaire de l'océan Atlantique (NASPG, « *North Atlantic Subpolar Gyre* ») et est mélangée avec des eaux provenant de l'océan Arctique au niveau de la mer du Groenland (Read, 2000 ; Hátún et al., 2005) (Figure 119). A ce niveau se produit alors la convection des eaux de surface, qui permet le mélange des eaux profondes et des eaux de surface. Ainsi se forment des eaux intermédiaires qui ont une forte signature en carbone anthropique, bien qu'elles ne soient pas en contact direct avec l'atmosphère et des eaux de surface (Read, 2000 ; Hátún et al., 2005) (Figure 119).

Figure 119 : Représentation schématique du fonctionnement du Gyre Subpolaire de l'Océan Atlantique (NASPG, « *North Atlantic Subpolar Gyre* ») (<http://skd.bccr.no/in-focus/heat-loss-strengthens-the-gyre-circulation/>).



Ce processus de convection, qui conduit indirectement à des changements de la circulation océanique et de la productivité biologique (Dore et al., 2009 ; Byrne et al., 2010), est à l'origine des taux d'acidification élevés des eaux de sub-surface (Vázquez-Rodríguez et al., 2012). De plus, des études de modélisation climatique²⁰ suggèrent que des changements de la chimie du carbone marin peuvent à eux seuls expliquer les changements observés (Orr, 2011 ; Resplandy et al., 2013).

En effet, des simulations pendant les années 2006-2016 impliquant le scénario $8,5 \text{ W.m}^{-2}$ de forçage solaire et $930 \mu\text{atm}$ de CO_2 atmosphérique montrent une distribution du pH de l'eau de mer similaire à l'actuelle, avec des valeurs de pH élevées en surface (environ 8,1 unités de pH en échelle totale), un peu plus faibles au niveau de la région subtropicale. En profondeur, le pH diminue en raison de la reminéralisation de la matière organique, avec un minimum du pH entre

²⁰ Earth System Modeling (ESM) Program (<http://science.energy.gov/ber/research/cesd/earth-system-modeling-program/>)

400 et 1000 m, qui coïncide avec la zone minimale en oxygène (Resplandy et al., 2013). Les taux d'acidification des eaux subtropicales et des eaux modales intermédiaires sont linéairement corrélés à l'augmentation du DIC des masses d'eau. En accord avec ce qui est prédit par le Facteur de Revelle, qui augmente avec la latitude (Sabine et al., 2004 ; Orr, 2011), les eaux subtropicales ont un DIC plus important que celui des eaux modales intermédiaires (Resplandy et al., 2013). Cependant, la sensibilité à l'augmentation du DIC dans les eaux modales intermédiaires est 50 % plus importante que pour les eaux subtropicales. Cette sensibilité est donnée par l'équation :

$$S = \frac{\delta[H^+]}{\delta DIC} \quad \text{Équation 49}$$

Ainsi, pour chaque augmentation en DIC de 1 mmol.m⁻³, [H⁺] augmente d'environ 0,6.10⁻⁴ mmol.m⁻³ dans les eaux subtropicales et d'environ 1,2.10⁻⁴ mmol.m⁻³ dans les eaux modales intermédiaires (Resplandy et al., 2013). Cette sensibilité explique que les eaux subtropicales soient plus fortement modifiées par des processus atmosphériques que les eaux modales intermédiaires. Cette différence de sensibilité à l'augmentation de DIC est due à la différence des propriétés physico-chimiques de ces deux types de masses d'eau (Resplandy et al., 2013), car les eaux modales intermédiaires ont des températures et une alcalinité totale plus faibles que les eaux subtropicales. C'est la raison principale pour laquelle les eaux modales intermédiaires sont caractérisées par un taux d'acidification plus important que le reste des masses d'eau. Ceci est d'autant plus vrai que ces masses d'eau (subtropicales et profondes) ont un faible rapport entre leur surface d'échange potentiel de CO₂ lors des phénomènes de convection par les gyres et leur volume total. En comparaison, les eaux modales intermédiaires ont un rapport entre la surface d'échange de CO₂ et leur volume 15 à 30 fois supérieur, ce qui conduit à une absorption de DIC 3 à 4 fois plus importante que les eaux profondes.

Le transport de CO₂ par le Courant Nord Atlantique (NAC)

Le Courant Nord Atlantique (NAC, « *North Atlantic Current* ») en mer de Norvège

Les eaux modales de sub-surface arrivent en mer de Norvège sous la forme d'un courant à fort débit appelé Courant Nord Atlantique (NAC, « *North Atlantic Current* »). Ce courant est un des composants clés de la climatologie et l'écologie régionales, en plus des répercussions à échelle globale que ce courant est susceptible d'induire du fait de son rôle dans la formation d'eau profonde.

Les masses d'eau supérieures sont les masses d'eau les plus chaudes et les plus salées de la région, en raison, de l'influx d'eau Atlantique ou NAC (Figures 120 et 121). Le NAC rentre dans les mers nordiques par trois chemins : par le courant d'Irminger du nord de l'Islande, par le courant qui rentre par l'axe entre l'Islande et les Iles Féroé (IFR, « *Iceland-Faroe Ridge* ») et finalement par le passage entre les Iles Féroé et Shetland. Ce flux continue en direction du nord comme étant le NAC et couvre la presque totalité du bassin norvégien (Figures 120 et 121). A l'entrée de la mer de Norvège, ce courant se divise en trois branches (Blindheim et Østerhus, 2005) (Figure 120) :

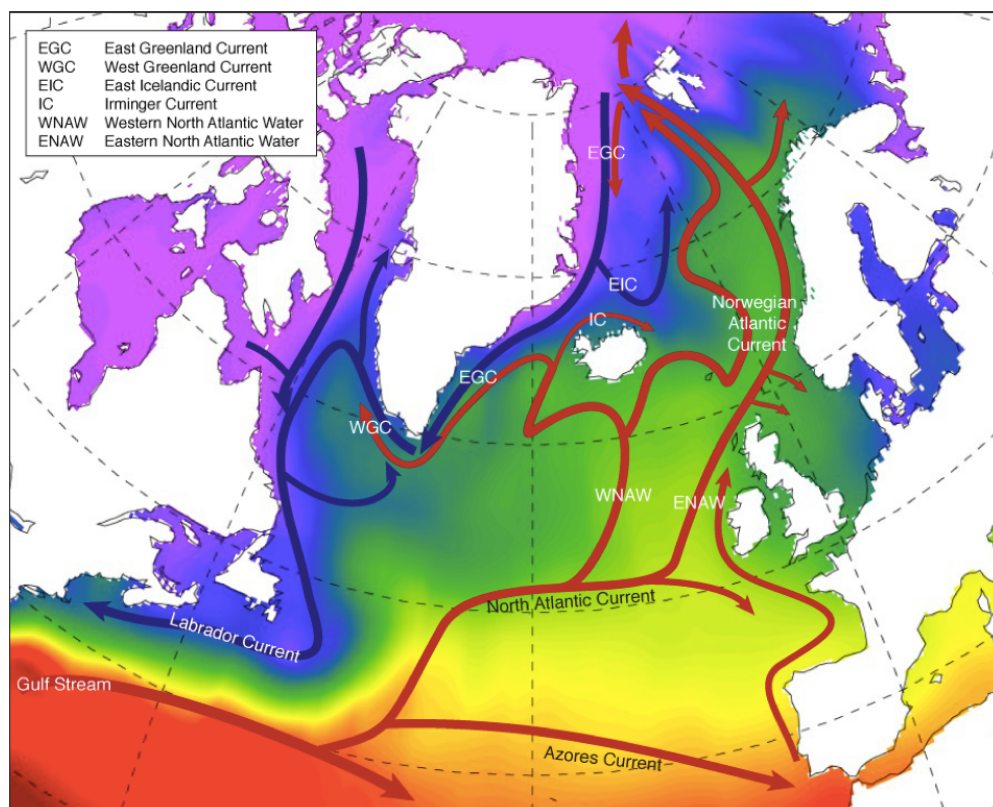


Figure 120 : Schéma de la circulation océanique des courants de surface dans l'Océan Atlantique Nord, superposée à une carte de la température de surface pendant le mois de Février 2010. Les flèches rouges correspondent à des masses d'eau chaudes à forte salinité qui composent le Gulf Stream et Courant Nord Atlantique (NAC, « *North Atlantic Current* »). Les flèches bleues correspondent à des masses d'eau froides à faible salinité originaires de l'océan Arctique. Les régions colorées en rose indiquent les régions recouvertes de glace en Février 2010 (Données de www.esrl.noaa.gov/psd/data/gridded/data.noaa.oisst.v2.html, image de la température de l'eau de surface produite par Dave Berry, National Oceanographic Centre, Southampton, Angleterre). Signification des abréviations : EGC : Courant Est de la mer du Groenland, « *Eastern Greenland Current* » ; EIC : Courant Est Islandais « *Eastern Icelandic Water* » ; WGC : Courant Ouest de la mer du Groenland, « *Western Greenland Current* » ; IC : Courant d'Irminger, « *Irminger Current* » ; WNAW : Courant Nord Atlantique Ouest, « *Western North Atlantic Water* » ; ENAW : Courant Nord Atlantique Est, « *Eastern North Atlantic Water* » (Reid et Valdés, 2011).

- la branche Est, la plus importante, suit la pente continentale en entrant dans la mer de Norvège et est alors transformée en NwAW par son mélange progressif avec le Courant Norvégien Côtier (NCC, « *Norwegian Coastal Current* ») ;
- la branche Ouest se dirige vers Jan Mayen ; à cet endroit, le courant suit le Front Arctique, qui suit le relief de Mohns et se dirige vers l'océan Arctique ;
- la branche centrale n'est pas aussi distincte. Dans le nord de la mer de Norvège, une branche se propage dans la mer de Barents et le reste du NAC continue le long de la pente continentale de Svalbard jusqu'au détroit de Fram (FS, « *Fram Strait* »). Ces eaux plongent alors pour rentrer dans l'océan Arctique comme une masse d'eau intermédiaire de l'océan Atlantique.

Le NCC est formé par le mélange d'eaux douces provenant de la mer Baltique et de la mer du Nord (Saetre, 1999 ; Blindheim et Østerhus, 2005) (Figure 120). La structure presque fermée de la mer Baltique conduit à une accumulation des apports continentaux d'eau douce. Le mélange de ces eaux douces avec le courant NAC en mer de Norvège va conduire à la création d'un courant à faible salinité qui se dirigera vers le nord en longeant la côte norvégienne (Saetre, 1999). Ce courant, NCC, limité par le courant NAC et la côte, dépend fortement de la topographie (Saetre, 1999; Søiland et al., 2008). Le courant NCC n'est plus visible à l'entrée de la mer de Barents car toute l'eau du NCC a été mélangée à celle du courant NAC. Le NAC, et le NCC en moindre mesure, apportent de grandes quantités de chaleur dans la mer de Norvège (Skagseth et Mork, 2012), ce qui maintient la mer de Norvège et la mer de Barents sans glace pendant toute l'année, favorisant ainsi le développement de productivité biologique primaire. La variation des propriétés physico-chimiques et des flux de ces deux courants ont donc un fort impact écologique et sont essentiels dans la structure et la distribution des masses d'eau dans les mers nordiques et en moindre mesure dans le gyre subarctique (NASAG, « *North Atlantic Sub-Arctic Gyre* ») (Blindheim et al., 2000).

Le Røst Reef est situé au niveau du courant NAC (Figure 121). Lorsque ce courant entre en mer de Norvège, il se transforme en Eau Atlantique de la mer de Norvège (NwAW, « *Norwegian Atlantic Water* »). Sous ce courant de 500 m d'épaisseur depuis la surface (Blindheim et Østerhus, 2005) se trouvent les eaux intermédiaires AW, à une profondeur d'environ 700m (Skagseth, 2004) trop importante pour influencer ainsi le Røst Reef. Ainsi, nous pouvons considérer que les taux d'acidification reconstitués à partir des isotopes du bore pour les deux échantillons correspondent au taux d'acidification du NwAW.

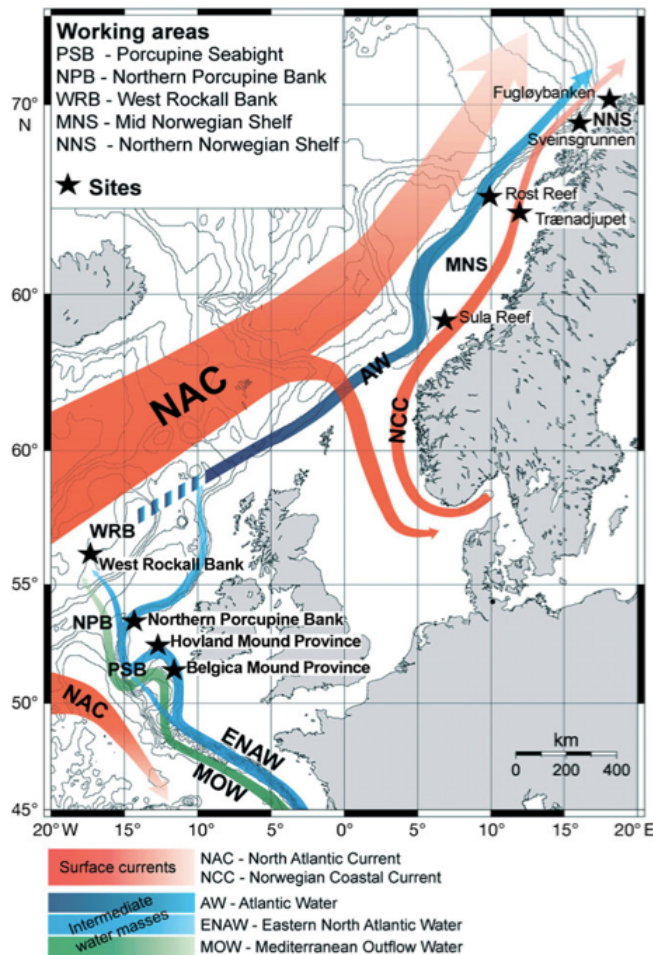


Figure 121 : Dynamique océanique à laquelle sont soumis les récifs coralliens signalés dans l'illustration, notamment le Røst Reef. A la différence des récifs localisés sur le plateau continental qui sont dans une zone où circule l'eau de surface, le Røst Reef est entouré d'eaux intermédiaires venant de l'Océan Atlantique. NAC : Courant Nord Atlantique (« North Atlantic Current ») ; NCC : Courant Côtier Norvégien (« Norwegian Coastal Current ») ; AW : Courant Atlantique (« Atlantic Water ») ; ENAW : Courant Nord Atlantique Est (« East North Atlantic Current »), MOW : Flux sortant de la mer Méditerranée (« Mediterranean Outflow Water ») (Dullo et al., 2008).

L'influence de la circulation méridionale de renversement des eaux nord-Atlantique (AMOC, « Atlantic Meridional Overturning Circulation ») sur le NAC

La circulation océanique en mer de Norvège est fortement influencée par la bathymétrie du bassin norvégien (Søiland et al., 2008) (Figure 122). Les reliefs de Jan Mayen, Mohn, Knipovich et Kolbeinsey (ce dernier est au nord de l'Islande) séparent la partie Ouest de la partie Est de la mer de Norvège faisant que les eaux froides et peu salines (< 35) provenant des régions Arctiques circulent du Nord au Sud dans la partie Ouest du bassin, alors que les eaux chaudes et à forte salinité (supérieure à 35) provenant des régions tropicales passent à l'est (Blindheim et Østerhus, 2005). Ainsi, l'eau provenant de l'océan Atlantique est caractérisée par une salinité supérieure à 35. La limite entre les deux masses d'eau constitue le Front Polaire. Par ailleurs, le relief entre le Groenland et l'Ecosse définit la circulation des eaux profondes. La dualité entre les masses d'eau de la mer de Norvège est exprimée par la variabilité des valeurs de salinité et d'alcalinité totale de l'eau de mer (Figure 123). Les deux régressions linéaires entre l'alcalinité

4. La reconstitution du pH de l'eau de mer dans le passé

totale et la salinité illustrent l'existence de deux masses d'eau présentant des caractéristiques chimiques différentes (Bellerby et al., 2005) (Figure 123). De plus, la température et le taux d'absorption de carbone d'origine anthropique (C_{ANT}) des deux masses d'eau diffèrent également (Pérez et al., 2013) (Figure 124). Ainsi, les eaux peu chargées en CO_2 se situent dans la partie ouest du bassin des mers nordiques alors que les eaux chargées en CO_2 d'origine anthropique sont proches de la côte norvégienne (Perez et al., 2013) (Figure 124).

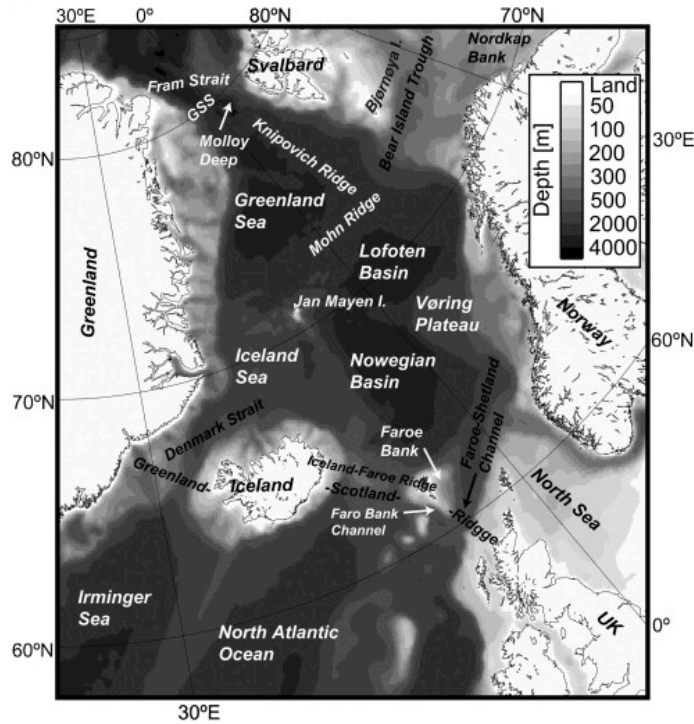


Figure 122 : Bathymétrie des mers nordiques définissant la mer d'Islande, du Groenland et de Norvège (Aksenov et al., 2010).

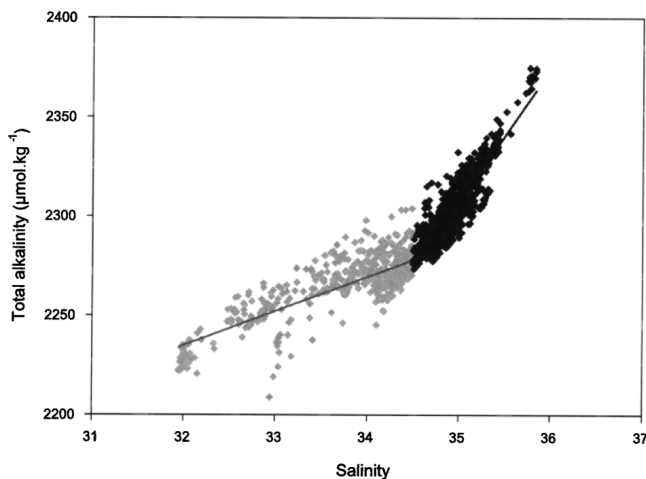
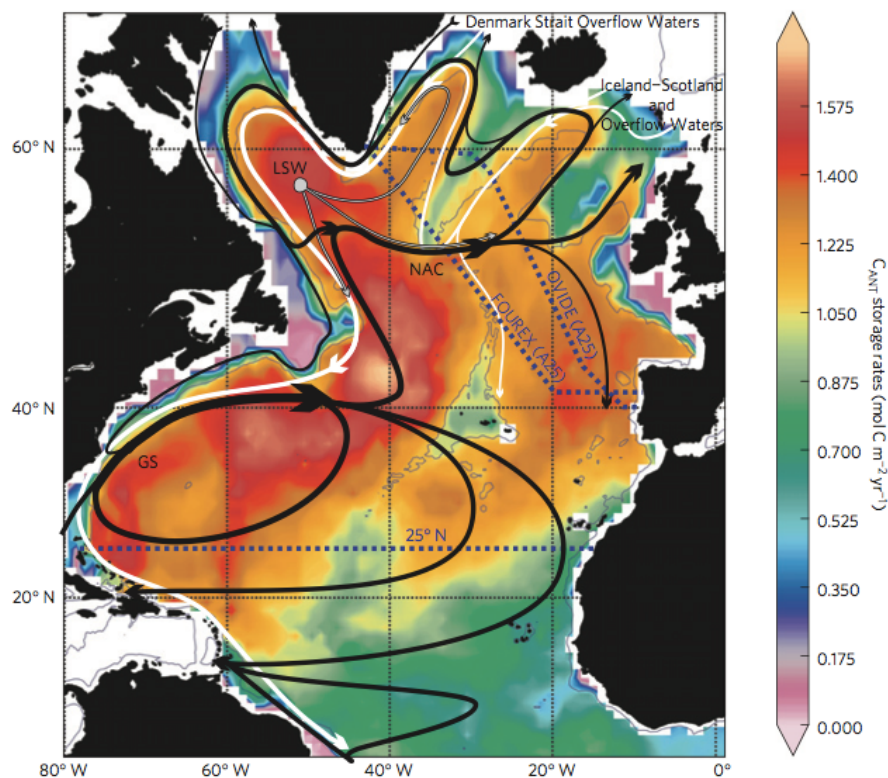


Figure 123 : Régressions linéaires entre l'alcalinité totale et la salinité en mer de Norvège, montrant l'influence de deux types de masses d'eau (polaires et nord-atlantiques) dans le bassin norvégien (Bellerby et al., 2005).

Figure 124 : Taux de stockage du CO₂ d'origine anthropique (C_{ANT}) ($\text{mol C.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$) et les principaux courants et masses d'eau qui participent à l'AMOC. La ligne noire représente le courant nord atlantique, les lignes grises le courant de la mer du Labrador, et les lignes blanches le Flux sortant du Détroit du Danemark, le flux sortant du Passage entre l'Islande et l'Ecosse (Pérez et al., 2013).



Ce processus est dû à la présence de la circulation méridionale de renversement des eaux nord-Atlantique (AMOC, « *Atlantic Meridional Overturning Circulation* ») (Blindheim et al., 2000 ; Vázquez Rodríguez et al., 2012 ; Pérez et al., 2013) (Figure 120). Au niveau du détroit de Fram, une partie du courant NAC repart vers le sud, le long de la pente continentale du Groenland, sous forme d'une masse d'eau intermédiaire caractérisée par de hautes températures et salinité, en dessous des eaux polaires froides et peu salines du Courant Est du Groenland (EGC, « *East Greenland Current* ») (Figure 120). Les eaux polaires se dirigent aussi vers le sud, sur le plateau continental du Groenland. Le Courant de Jan Mayen (JMC, « *Jan Mayen Current* ») transporte cette eau polaire vers le nord-ouest et contribue ainsi à la faible salinité des eaux de surface de la mer du Groenland. Une autre branche, le Courant Est Islandais (EIC, « *East Icelandic Current* ») se dirige en mer d'Islande vers le sud-est, le long de la pente continentale, alors que l'essentiel de la branche du courant EGC sort de la mer du Groenland par la partie ouest du détroit du Danemark (Figure 120).

Cette opposition entre ces deux masses d'eau en mer de Norvège peut expliquer la variabilité inter-décennale observée dans les deux enregistrements de pH de l'eau de mer. La grande corrélation entre le pH reconstitué et la température de l'eau de mer déduite du rapport Li/Mg (mmol.mol^{-1}) (Montagna et al., 2014) est une preuve supplémentaire favorable à cette

hypothèse : pour *Madrepora oculata*, $r^2 = 0,48$; $p < 0,0001$ et pour *Lophelia pertusa*, $r^2 = 0,30$; $p = 0,0007$.

Influence de la circulation méridionale de renversement des eaux nord-Atlantiques sur l'intensité du Courant Nord Atlantique en mer de Norvège

L'intensité de l'enfouissement des eaux de surface pour former les eaux profondes en mer de Norvège dépend fortement de la débâcle de la calotte glaciaire Arctique et du flux du courant NAC arrivant dans les mers nordiques (Blindheim et al., 2000 ; Blindheim et Østerhus, 2005) (Figure 125). Son intensité (Hátún et al., 2005) et sa position (Copard et al., 2010) au sein de l'océan Atlantique Nord sont variables et peuvent influencer les caractéristiques des masses d'eau produites par convection par l'intermédiaire de facteurs hydrométéorologiques, telle que la NAO (Hátún et al., 2005).

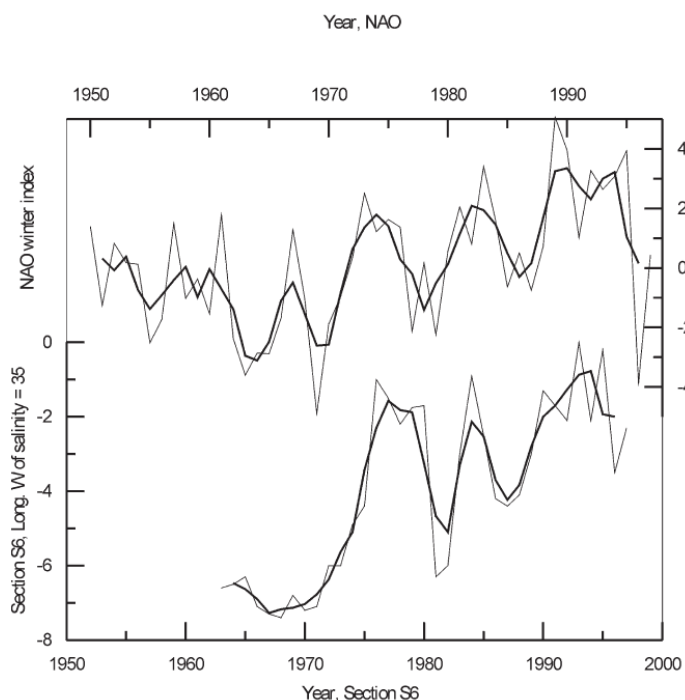


Figure 125 : Courbe du haut : indice de NAO d'hiver (moyenne de l'indice de Décembre à Mars) moyennée à 3 ans (Hurrell, 1995; Hurrell and National Center for Atmospheric Research Staff, 2013). Courbe du bas : moyennes de 3 ans de l'extension vers l'ouest du Courant Norvégien Atlantique (NwAW, « Norwegian Atlantic Water ») au niveau de la Section russe S6 (65° 45'N). L'extension est exprimée par la longitude ouest maximale des masses d'eau à salinité égale à 35. Les valeurs négatives correspondent aux longitudes ouest (Blindheim et al., 2000).

La NAO correspond aux conditions atmosphériques qui règnent au-dessus de l'océan Atlantique dans l'hémisphère Nord (Hurrell, 1995), dont l'activité est décrite par un indice. L'indice le plus employé, proposé par Hurrell (1995), est calculé à partir de la différence de pression atmosphérique de surface entre l'Islande et les Açores (Hurrell and National Center for Atmospheric Research Staff, 2013).

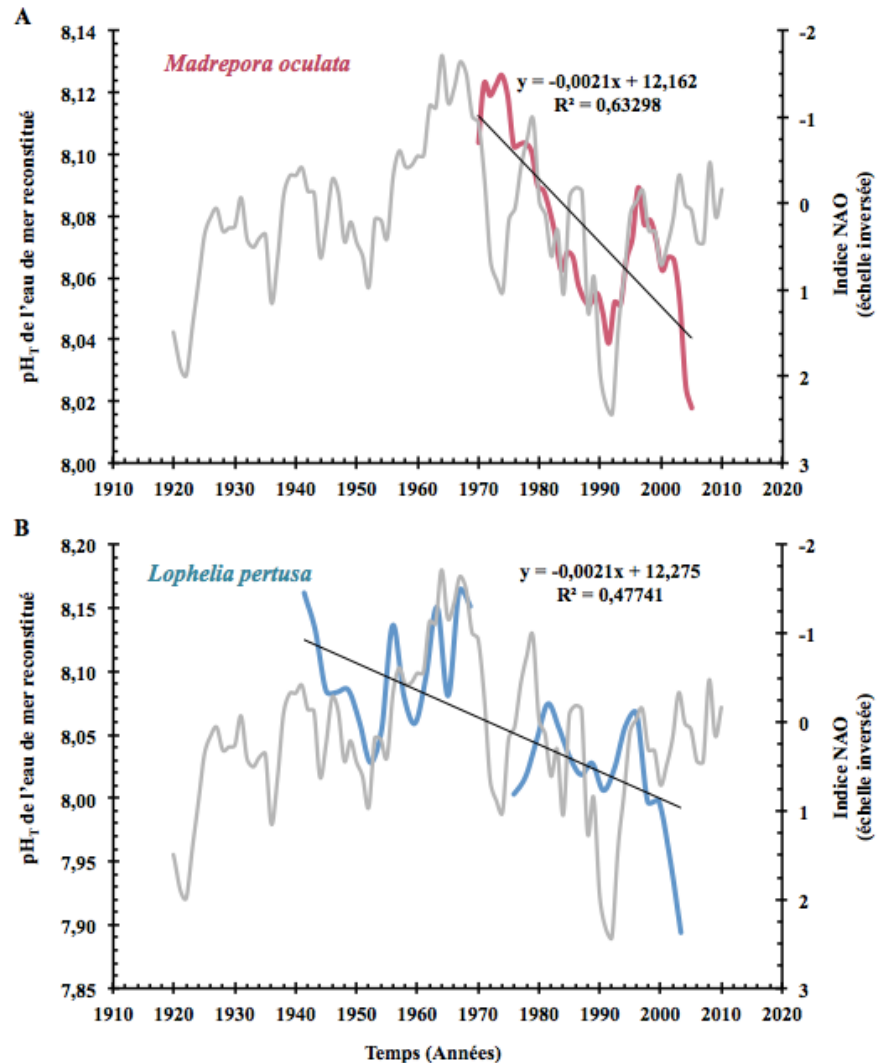
La phase positive de l'indice de NAO est caractérisée par une augmentation de la différence de pression atmosphérique à la surface de l'eau de mer entre l'Islande et les Açores, ce qui conduit à une augmentation du nombre et de l'intensité des orages d'hiver, qui se dirigent vers le nord-est de l'Europe. Ainsi, le nord de l'Europe est caractérisé par des hivers chauds et humides, et le Canada, la mer Méditerranée et le nord du Groenland par des hivers froids et secs. Au contraire, pendant les phases négatives de la NAO, la différence de pression à la surface de l'eau de mer entre l'Islande et les Açores est diminuée. Le phénomène inverse a lieu, les vents sont dirigés vers le sud-est, et entraînent ainsi des orages d'hiver vers la mer Méditerranée. Le nord de l'Europe subit alors des hivers froids et secs, alors que le sud connaît des hivers humides et chauds.

Depuis le début des années 1960, le bassin nord-Atlantique a été caractérisé par des variations régionales inter-décennales de la circulation océanique (Lozier et Stewart, 2008). Aussi, pendant les années 1960, des changements de la circulation atmosphérique provoquent des changements de la distribution des masses d'eau des mers nordiques qui se traduisent par une diminution de l'indice NAO (Hurrell, 1995; Hurrell and National Center for Atmospheric Research Staff, 2013). Nos enregistrements de pH et de la température pour les deux coraux profonds de la mer de Norvège, *Lophelia pertusa* et *Madrepora oculata*, montrent des variations similaires avec l'indice annuel de NAO, notamment pour les années 1990. Cela indique que les enregistrements semblent être impactés ponctuellement par les phénomènes hydrologiques liés à la NAO (Figure 126). En effet, pendant le début des années 1990, des vents plus forts ont induit une accélération du NAC au nord-est (Blindheim et al., 2000 ; Mork et Blindheim, 2000 ; Orvik et al., 2001) (Figure 125). Des eaux plus chaudes et salines provenant de la région subtropicale ont été transportées vers le NASPG et les mers polaires. Ainsi, des valeurs de pH plus faibles (Figure 126) et des températures plus fortes (Figure 127) ont été enregistrées dans le squelette corallien. Pendant ces années l'impact de la NAO est aussi illustré par la reconstitution de la $p\text{CO}_2\text{-EDM}$, où on observe une plus grande concentration de CO_2 durant la période 1990-1993 (Figure 118). La remontée du pH qui suit cet événement est en accord avec les observations (Pérez et al., 2013).

Des changements régionaux de la force et la direction des vents affectent aussi l'apport et la distribution de l'eau douce apportée par le EIC dans les mers nordiques (Blindheim et Østerhus, 2005). Ainsi, quand l'indice NAO est élevé, les vents déplacent le NwAC vers la pente continentale et la limite entre ce courant et les courants provenant de l'océan Arctique est déplacée vers l'est (Figure 125), modifiant alors les phénomènes des marées (Vikebø et al., 2003).

En effet, il y a une bonne corrélation entre le vent de surface dans la mer du Groenland et la quantité d'eau froide et peu saline introduite dans la mer de Norvège à des profondeurs de 200 à 500 m (Blindheim et al., 2000). Les vents à la surface de l'eau de mer augmentent l'advection des masses d'eau dans la mer du Groenland, et par conséquent la taille du EGC et donc la quantité de EIC qui rentre en mer de Norvège (Blindheim et Østerhus, 2005). Comme il est dit précédemment, EIC est responsable de la formation de la masse d'eau froide et peu saline AIW. Cette masse d'eau déplace le Front Arctique vers l'est, influencé par des forçages atmosphériques comme le vent à la surface de l'eau de mer reflété par l'index NAO (Blindheim et al., 2000). Entre les années 1960 et 1990, un refroidissement et une diminution de la salinité est mise en évidence dans les couches océaniques superficielles, et sont attribuées à une augmentation du débit du Courant Islandais Est (EIC, « East Icelandic Current ») (Blindheim et al., 2000) (Figure 124).

Figure 126 : Variabilité du pH reconstitué des échantillons prélevés en mer de Norvège par rapport à l'indice d'Oscillation Nord Atlantique (NAO) (Hurrell and National Center for Atmospheric Research Staff, 2013). Le signal de NAO est moyenné à 5 ans. En haut : variabilité du signal du pH de *Madrepora oculata* (reconstitué à partir de la méthode de Hönisch et al. (2007) en appliquant le coefficient de fractionnement isotopique $\alpha_{B3-B4} = 1,020$ et un décalage constant de 5 ‰) moyenné à trois ans avec le signal annuel de la NAO. En bas : variabilité du signal du pH de *Lophelia pertusa* (reconstitué à partir de la régression linéaire entre le pH interne ou biologique et le pH de l'eau de mer pour les échantillons sélectionnés pour la calibration expérimentale).



4. La reconstitution du pH de l'eau de mer dans le passé

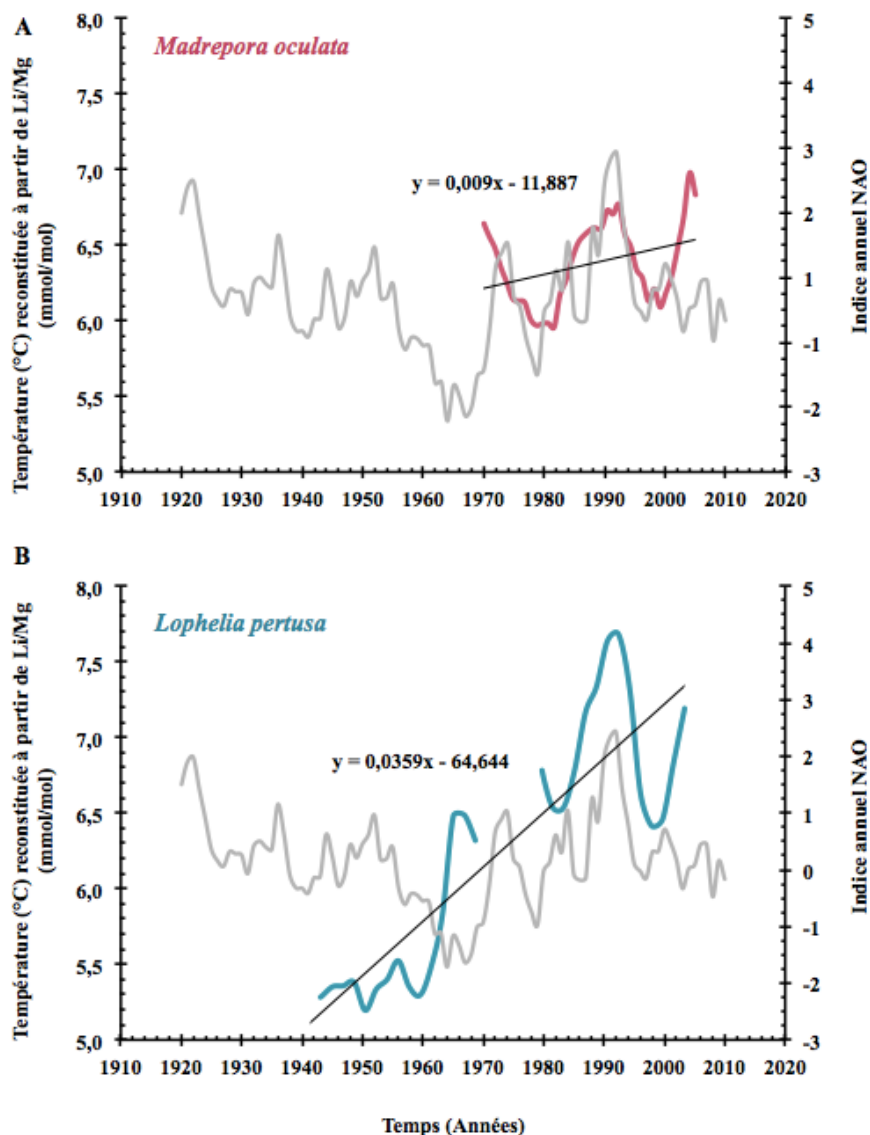


Figure 127 : Variabilité de la température de l'eau de mer reconstituée à partir du rapport Li/Mg (mmol.mol⁻¹) (Montagna et al. 2014) des échantillons prélevés en mer de Norvège moyennées à 5 ans par rapport à l'indice d'Oscillation Nord Atlantique (NAO) (Hurrell and National Center for Atmospheric Research Staff, 2013). Le signal annuel de la NAO est moyenné à 5 ans.

La corrélation entre l'index NAO d'hiver et la hausse de la température augmente avec la latitude (Blindheim et al., 2000). Il existe une tendance générale à l'augmentation de la température dans les mers nordiques, à l'exception de la mer de Norvège (sections Gymsøy et Svinøy depuis 1978 où la tendance est neutre, Figure 128) (Blindheim et al., 2000 ; Furevik, 2001; Orvik et Skagseth, 2005). Cependant, dans l'océan Arctique, la température du NwAC augmente pendant les années 1990 et 2000, ce qui indique que la globalité des mers de la région sont particulièrement sensibles à la chaleur transportée par le NAC vers l'océan Arctique, et que cette chaleur n'atteint pas la surface océanique ni la calotte arctique, mais est plutôt emmagasinée à l'intérieur de la colonne d'eau (Rudels et al., 2008). Cette chaleur est alors susceptible de retourner vers les mers nordiques par le détroit de Fram sous forme de masses d'eau de faible salinité (Rudels et al., 2008).

4. La reconstitution du pH de l'eau de mer dans le passé

Figure 128 : Séries temporelles de la température dans le NwAC entre le passage d'Ecosse et les Iles Féroé et le long de la côte norvégienne. Les données sont moyennées pour entre les 50 et 200m de profondeur. Les températures sont exprimées en déviation par rapport à la température moyenne de la période 1978-1998, où la saisonnalité de l'enregistrement a été enlevée (Furevik, 2001).

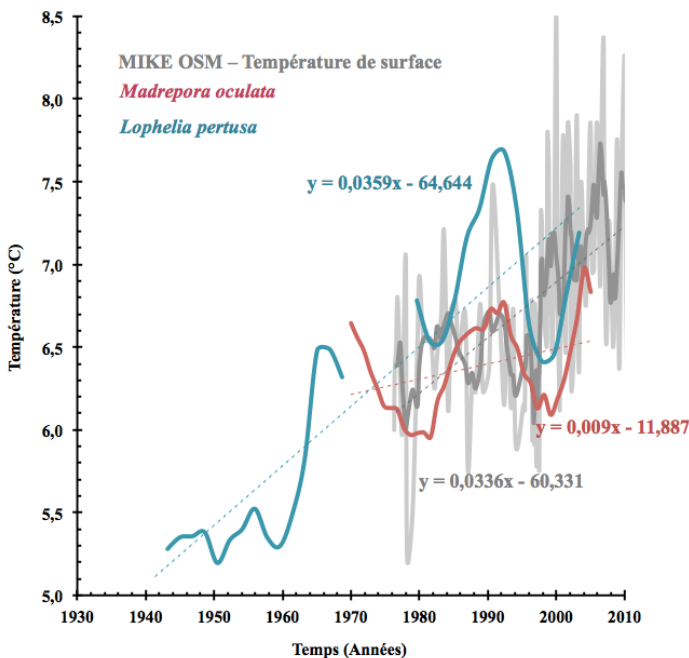
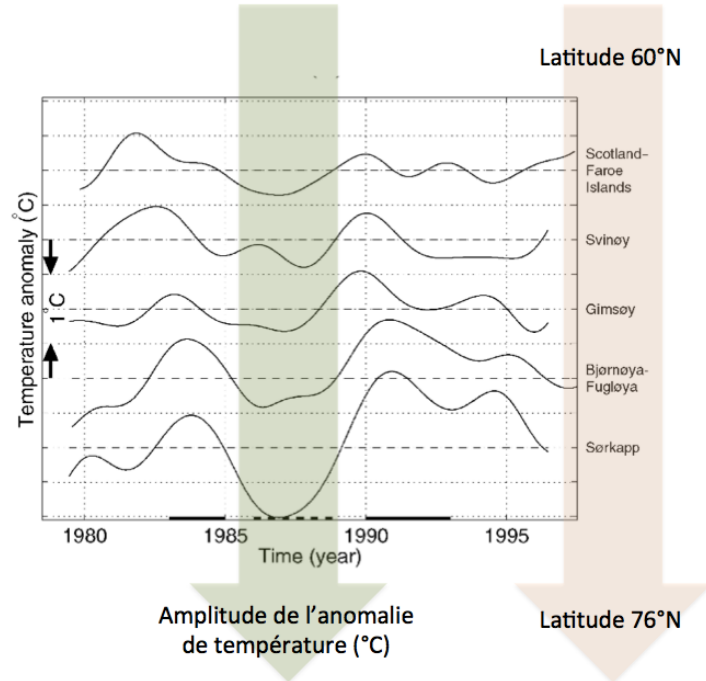


Figure 129 : Comparaison de la reconstitution de la température de l'eau de mer (°C) à partir du rapport Li/Mg (mmol/mol) (Montagna et al., 2014) pour les échantillons *Lophelia pertusa* et *Madrepora oculata* et l'enregistrement de la température de surface pour la station océanographique MIKE OSM (66°N, 2°E) (Hughes et al., 2011; Norwegian Meteorological Institute).

La température reconstituée à partir du rapport Li/Mg pour les deux échantillons varie entre $5,5 \pm 0,8^{\circ}\text{C}$ et $7,3 \pm 0,8^{\circ}\text{C}$ pour *Madrepora oculata* et entre $5,1 \pm 0,8^{\circ}\text{C}$ et $8,2 \pm 0,8^{\circ}\text{C}$ pour

Lophelia pertusa. Ces enregistrements sont en accord avec la température de l'eau de mer de la station océanographique OSM (« *Ocean Station Mike* ») (66°N, 2°E) (Hughes et al., 2011; Norwegian Meteorological Institute) (Figure 129) et la base de données GLODAP (Key et al., 2004) (Figure 130). En particulier, *Lophelia pertusa* montre la même augmentation de température depuis les années 1940 comme le montre l'enregistrement de MIKE OSM (Hughes et al., 2011; Norwegian Meteorological Institute) (Figure 129) avec cependant une plus grande amplitude. Ce phénomène d'amplification de la variabilité de la température a déjà été mise en évidence par ailleurs (Blindheim et al., 2000; Furevik, 2001). Si l'on considère uniquement l'enregistrement de *Madrepora oculata*, celui-ci suit la même variabilité inter-décennale que celle de MIKE OSM, avec une tendance positive moins prononcée (Figure 129). La forte influence de la variabilité inter-décennale sur les enregistrements de température fournis par les coraux est notable (Figure 129).

Cependant, même si le coefficient de corrélation entre l'indice de NAO et le pH reconstitué moyennés à 5 ans pour l'échantillon *Madrepora oculata* est significatif, sa faible valeur ($r^2 = 0,18$; $p = 0,006$, qui est augmentée à $r^2 = 0,25$; $p = 0,001$ lorsque la tendance négative due à l'acidification de l'océan est supprimée du signal de pH reconstitué) indique que la dynamique du pH enregistré dans le corail est influencée par d'autres paramètres locaux sur les monts carbonatés (Purser et al., 2013), comme la variabilité de la couche de mélange, les processus turbulents et/ou comme la distribution des masses d'eau en fonction de leur densité (Saetre, 1999 ; Orvik et al., 2001 ; Skagseth, 2004 ; Søiland et al., 2008). Ceci d'autant plus vrai pour *Lophelia pertusa*, dont la corrélation entre l'indice de NAO et le pH reconstitué moyennés à 5 ans n'est pas significative ($p > 0,1$). Les marées semblent avoir un rôle mineur dans la variabilité interannuelle du courant NAC sur la pente continentale de la mer de Norvège (Orvik et al., 2001). Tous ces paramètres sont dépendants de la NAO (Blindheim et al., 2000 ; Nilsen et Falck, 2006 ; Søiland et al., 2008 ; Rossby et al., 2009).

En conclusion, la variabilité de la température et de la salinité modifie non seulement les propriétés de la couche de mélange qui est essentielle pour le développement de la productivité primaire (Gislefoss et al., 1998; Skarðhamar et al., 2007), mais aussi la circulation thermohaline par l'intermédiaire de l'influx de NAC qui rentre dans la mer de Norvège. Cette quantité de NAC est directement liée à la quantité d'eau d'origine polaire qui va être expulsée de l'océan Arctique (Sundby et Drinkwater, 2007). Par conséquent, établir une cause unique au taux d'acidification élevé observé en mer de Norvège n'est pas réaliste, puisque tous ces phénomènes (variabilité de la couche de mélange, les processus turbulents et la distribution des masses d'eau en fonction de leur densité) interagissent entre eux (Reid et Valdés, 2011; Sundby et Drinkwater, 2007). Ainsi, pendant les années 1990, les effets de la NAO observés sur les enregistrements de pH et de température fournis par les coraux ayant probablement pour origine des paramètres locaux

4. La reconstitution du pH de l'eau de mer dans le passé

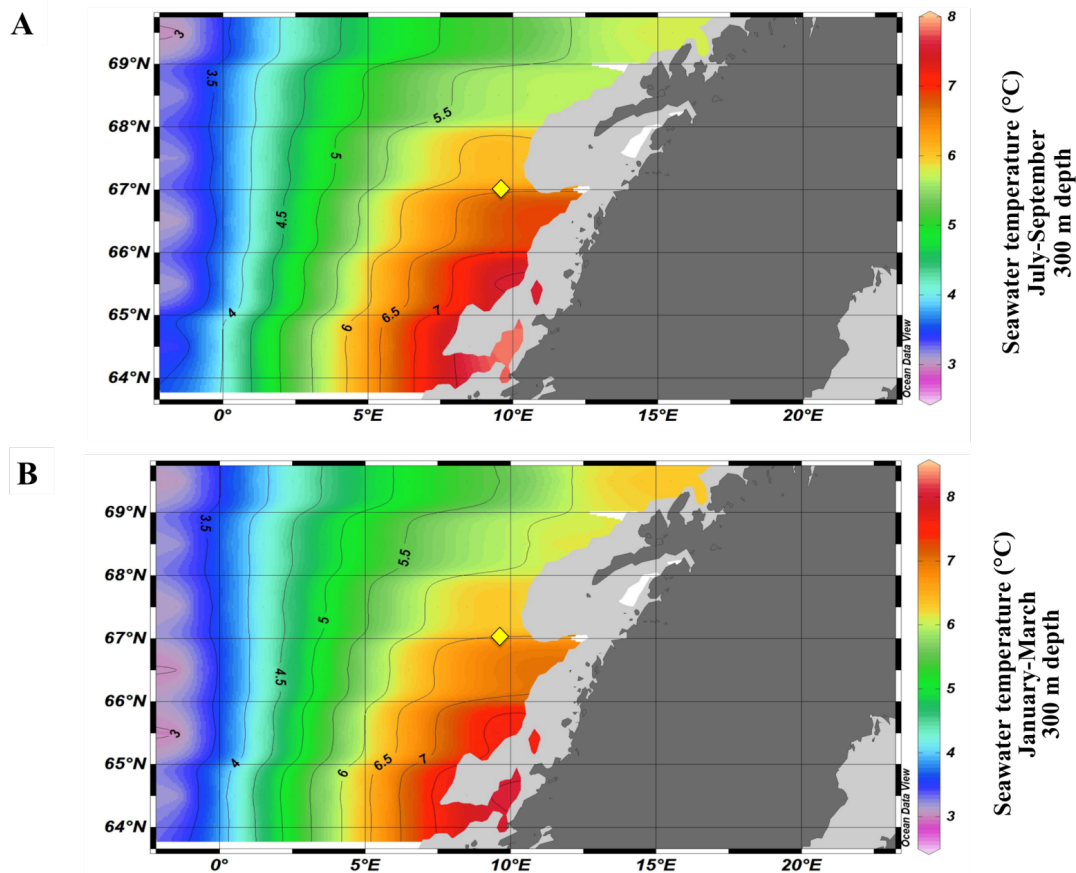


Figure 130 : Absence de variation saisonnière de la température à 300 m de profondeur en mer de Norvège. Les données proviennent de la base de données GLODAP (Key et al., 2004). Le losange jaune représente la localisation du Røst Reef. Graphe réalisé par ODV (Schlitzer, 2012).

comme la variabilité de la couche de mélange, de la thermocline, de l'upwelling, des processus convectifs et turbulents en mer de Norvège ou de la distribution des masses d'eau en fonction de leur densité (Saetre, 1999 ; Dickson et al., 2000 ; Furevik, 2001 ; Nilsen et Falck, 2006 ; ; Søiland et al., 2008 ; Rossby et al., 2009 ; White et Dorschel, 2010) se surimposent sur les variations de l'intensité du flux de NAC en mer de Norvège associées à l'AMOC (Dickson et al., 2000 ; Mork et Blindheim, 2000 ; Orvik et al., 2001 ; Vázquez-Rodríguez et al., 2012 ; Pérez et al., 2013).

La productivité primaire peut également jouer un rôle important car son développement dépend des phénomènes régionaux ci-dessus énumérés. Une augmentation de la productivité biologique conduit à une diminution de la $p\text{CO}_{2\text{-EDM}}$ dans les eaux de surface en raison de la consommation accrue de carbone, et une diminution de la $p\text{CO}_{2\text{-EDM}}$ dans les eaux de sub-surface en raison de la reminéralisation du carbone organique particulaire dans le fond marin. Des

changements dans le développement du phytoplancton marin peuvent être la cause de modifications de la chimie marine du carbonate dans les eaux de sub-surface (Provoost et al., 2010; Reid et Valdés, 2011). En mer de Norvège, bien que la reminéralisation soit faible en mer ouverte (Jeansson et al., 2011), cela ne peut pas s'appliquer systématiquement pour les récifs coralliens profonds (Reitner, 2005; Wagner et al., 2011). L'influence de la quantité de productivité primaire qui tombe depuis la surface vers la profondeur de Røst Reef, qui sert ensuite de nourriture aux coraux profonds (Purser et al., 2010; Thiem et al., 2006) ne peut pas être exclue.

Les échanges de CO_2 entre l'atmosphère et l'océan sont faibles en mer de Norvège, par rapport aux phénomènes de transfert horizontal de carbone entre les masses d'eau qui justifient de la grande concentration de carbone anthropique dans l'eau de mer d'origine Nord Atlantique (Jeansson et al., 2011). Ceci est en accord avec un Facteur de Revelle élevé dans les mers de Norvège (calculés à 11-13 par le logiciel CO2SYS (Lewis and Wallace, 1998) pour les deux espèces de coraux, en accord avec la littérature (Sabine et al., 2004)) (Figure 131, pour plus d'informations sur le Facteur de Revelle, se reporter à l'encadrement gris, en page suivante). En effet, les transferts horizontaux en subsurface sont environ deux fois plus importants que le transport de CO_2 en surface (Jeansson et al., 2011). Ainsi, le fort taux d'acidification observé dans les enregistrements de pH reconstitués à partir des coraux *Lophelia pertusa* et *Madrepora oculata* est surtout le résultat de la dynamique océanique.

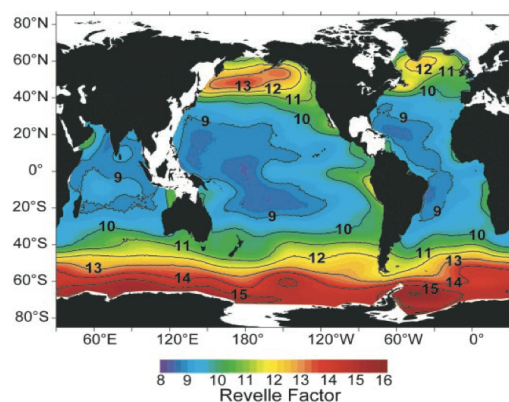


Figure 131 : Cartographie de la distribution du facteur de Revelle en 1994 moyenné pour les 50m supérieurs de la couche d'eau de surface (Sabine et al., 2004). Un facteur de Revelle important indique que, pour une perturbation de CO_2 atmosphérique donnée, la concentration de CO_2 atmosphérique et de CO_2 anthropique de l'océan sera proche de l'équilibre d'autant plus si le facteur de Revelle est bas.

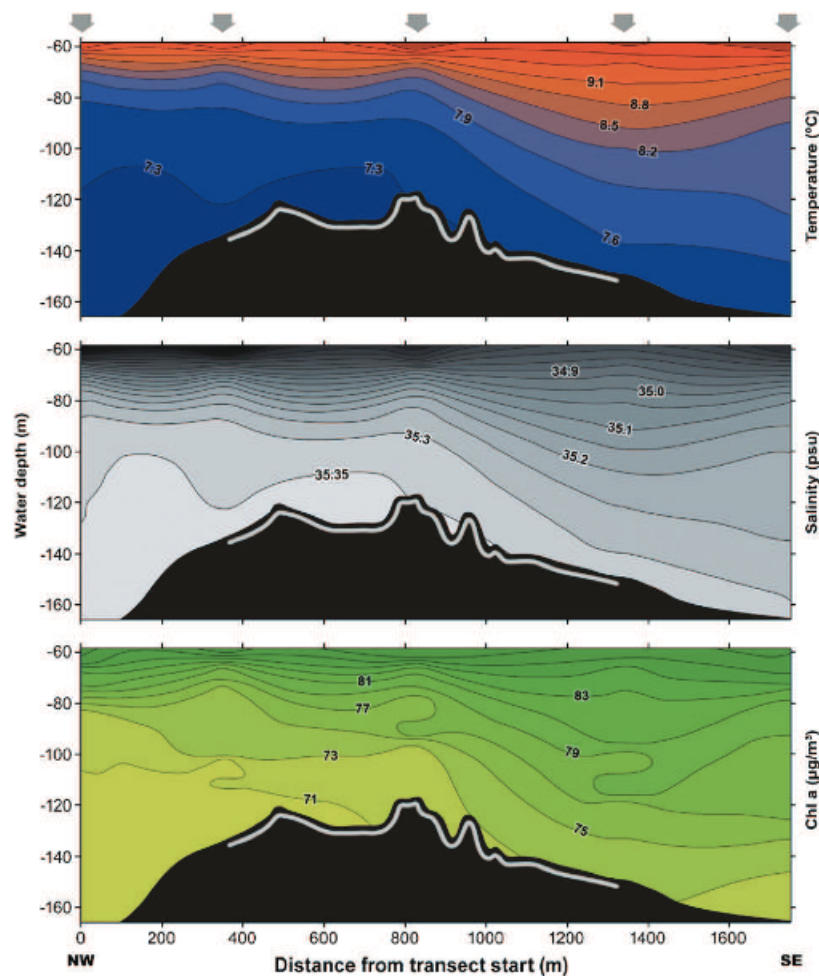
Cette étude a mis en évidence des différences importantes dans les enregistrements du pH de l'eau de mer et de la température chez *Lophelia pertusa* et *Madrepora oculata*. En plus des différences dans l'effet vital entre les deux espèces (Chapitre 3), ces différences peuvent aussi résulter de la localisation des coraux au sein du récif corallien. En effet, il existe plusieurs études qui mettent en évidence une asymétrie du récif qui influe fortement sur la distribution des masses d'eau et de la nourriture transportée (Figure 132) ; ces différences sont d'autant plus fortes si l'on

Le facteur de Revelle quantifie les changements des propriétés d'effet tampon de l'océan, et donc de la capacité d'absorption de CO₂ anthropique de l'océan (Orr, 2011). Le CO₂ dissout ne constitue qu'une faible proportion (~ 1 %) du total des espèces carbonatées dissoutes dans l'eau de mer. Un apport supplémentaire de CO₂ dans l'océan déplace l'équilibre chimique entre les espèces ioniques, de façon à ce que l'augmentation relative concomitante du total des espèces carbonatées dissoutes soit considérablement plus faible que celle en CO₂ dissout. Ce rapport des variations relatives de CO₂ et le total des espèces carbonatées dissoutes dans l'eau de mer est connu sous le nom de facteur de Revelle (Orr, 2011; Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001). Le facteur de Revelle se définit alors comme le rapport du changement relatif à la pression partielle de CO₂ (pCO₂) ou la concentration de CO₂ en fonction de la concentration ou la quantité totale de carbone inorganique dissout (DIC) :

$$R = \frac{(\partial pCO_2 / pCO_2)}{(\partial DIC / DIC)} \quad \text{Équation 50}$$

Le facteur de Revelle est inversement lié à la concentration d'anions carbonates [CO₃²⁻] (Orr et al., 2011). La capacité d'absorption du CO₂ atmosphérique est limitée par la valeur de ce facteur tampon (~10), car il maintient la condition d'équilibre chimique entre les espèces carbonatées dans l'océan, lorsque du CO₂ atmosphérique est injecté dans l'océan (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001). Si après une augmentation de la concentration atmosphérique en CO₂, l'équilibre avec l'océan conduit à un accroissement de 10 % du CO₂ dissout dans l'eau de mer, l'accroissement correspondant de DIC total (formule) dans les océans est de l'ordre de 1 % (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001). Le facteur de Revelle augmente avec le DIC total ; alors, la capacité de l'océan à absorber le CO₂ atmosphérique diminue quand les concentrations en CO₂ augmentent (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001). Le facteur de Revelle est ainsi impliqué dans le calcul du temps d'équilibre du CO₂ entre l'atmosphère et la surface de l'océan (Orr, 2011). Ce temps est variable en fonction des régions, et est de l'ordre de 8 mois (Orr, 2011).

Cette absorption potentielle n'a lieu que dans les zones de l'océan en contact avec l'atmosphère (les couches supérieures de la thermocline, et les zones de convection profonde ventilées). D'autre part, le facteur Revelle (R) augmente avec la latitude (Sabine et al., 2004 ; Orr, 2011). Ce facteur est faible dans les eaux tropicales et subtropicales, ainsi ces régions ont une capacité élevée à absorber le CO₂ ; par contre, il est élevé dans les eaux froides des hautes latitudes qui ont une capacité moindre à absorber le CO₂ (Olafsson et al., 2009). Des variations semblables sont observées pour une même région à différentes saisons de l'année. Actuellement, le facteur de Revelle est une unité plus élevée que pendant l'ère préindustrielle (Sabine et al., 2004).



compare les récifs localisés dans des fjords (Rüggeberg et al., 2011) aux récifs coralliens situés sur la marge continentale norvégienne (Wagner et al., 2011) (Figure 132).

Figure 132 : Profils obtenus par des prélèvements CTD (leur localisation est signalée par des flèches grises dans la partie supérieure du graphe) dans le récif corallien Tisler Reef en mer de Norvège le 26 Septembre 2008. (A) Profil de température (°C). (B) Profil de salinité. (C) Profil de chlorophylle *a*, indicateur de la productivité primaire phytoplanctonique dans l'océan. La ligne grise figure la présence de corail vivant (Wagner et al., 2011). La distance est exprimée par rapport au début du profil. Le 26 Septembre 2008, le courant était dirigé vers le sud-est (Wagner et al., 2011).

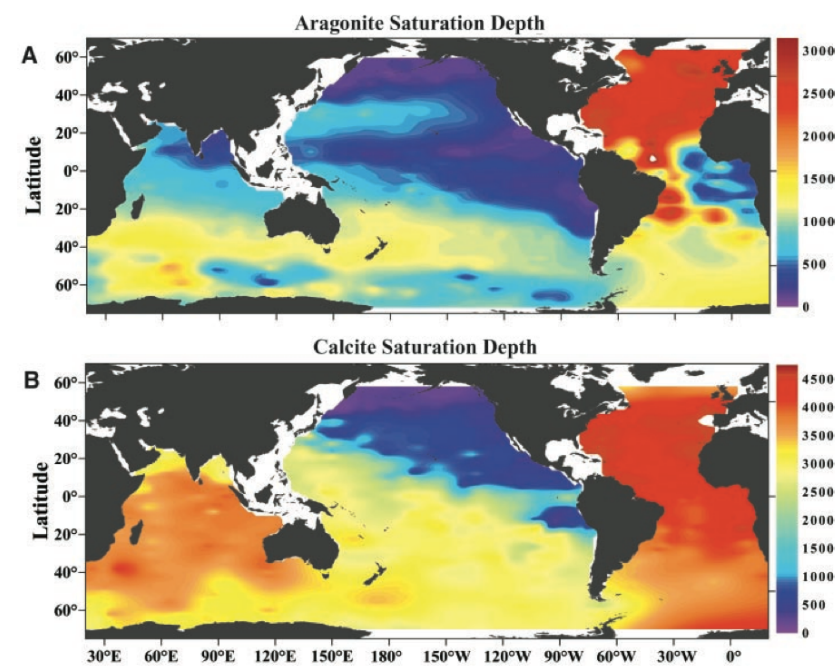
4.2.6 Reconstitution de l'état de saturation de l'aragonite (Ω_a) en mer de Norvège

L'océan Atlantique Nord possède un horizon de saturation de l'aragonite et de la calcite très profond (Feely et al., 2004) (Figure 133). La profondeur à laquelle l'aragonite ou la calcite sont en équilibre thermodynamique est appelée horizon de saturation de l'aragonite ou de la calcite. Quand le degré de saturation est supérieur à 1, l'eau est sursaturée par rapport à l'aragonite et la calcite, et à l'inverse, l'eau est sous-saturée par rapport à ces minéraux lorsque le degré de saturation est inférieur à 1 (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001). La sous-saturation favorise la dissolution du CaCO_3 (Morse et Mackenzie, 1990). La profondeur de l'horizon de saturation pour l'aragonite est moins importante que celle de la calcite (Feely et al., 2004). La saturation est plus élevée en surface et diminue progressivement avec la profondeur. Actuellement, notamment

dans certaines régions polaires, on a observé une diminution de la profondeur de l'horizon de saturation de l'aragonite et de la calcite. Dans certaines régions des mers Arctiques, l'horizon de saturation de l'aragonite atteint la surface selon les saisons (Bates et al., 2009; Yamamoto-Kawai et al., 2009).

L'horizon de saturation de l'aragonite a été calculé par CO2SYS (Lewis and Wallace, 1998) de façon similaire au calcul de la $p\text{CO}_2\text{-EDM}$. Il faut rappeler que l'alcalinité totale a été estimée à $2305 \mu\text{M}$ et que la salinité calculée à partir des données obtenues par les bases de données GLODAP et CARINA (66°N , année 2002) est de 35,16 (Key et al., 2004 ; Carbon Dioxide Information Analysis Center, 2012). Les concentrations de $0,83 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ pour le phosphate et $6,64 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ pour le silicate proviennent de la base de données CARINA (Carbon Dioxide Information Analysis Center, 2012). Ces paramètres ont été considérés constants pour la totalité de la durée de vie des deux coraux, ainsi que pour les projections dans le futur. Les calculs du système des carbonates ont été effectués avec les constantes de dissociation de l'acide carbonique dans l'eau de mer K1 et K2 (Mehrbach et al., 1973) et réajustés (Dickson et Millero, 1987), avec la concentration de KSO_4 considérée par Dickson (1990), et la concentration totale en bore établie par Uppstrom (1979).

Figure 133 : Distribution de la profondeur de l'horizon de saturation de l'aragonite (en haut) et de la calcite (en bas) dans les océans (Feely et al., 2004).



Comme pour la $p\text{CO}_2\text{-EDM}$ reconstituée, les différentes méthodes de calcul du pH de l'eau de mer ont un impact sur la valeur absolue de $p\text{CO}_2\text{-EDM}$. La saturation en aragonite calculée à partir du pH obtenu par la méthode de Hönisch et al. (2007) (avec le coefficient de fractionnement isotopique $\alpha_{\text{B3-B4}} = 1,020$ et un décalage constant correspondant à l'effet vital) et par la méthode itérative de Trotter et al. (2011) indique une tendance négative. Les valeurs

obtenues pour l'année 2002 sont en accord avec les valeurs calculées à partir des mesures de pH disponibles dans les bases de données (1,6 à 1,7 à 66°N) (CARINA) (Carbon Dioxide Information Analysis Center, 2012) (Figure 134 et 135).

Les différentes valeurs de Ω_a obtenues pour chacune des méthodes de calcul du pH à partir des isotopes du bore (Hönisch et al., 2007; Trotter et al., 2011) mettent à nouveau en évidence l'influence de la spécificité de la calibration expérimentale sur la détermination des valeurs absolues des paramètres du système des carbonates. En particulier, les méthodes de Trotter et al. (2011) et de l'application directe de la régression linéaire entre le pH interne et le pH de l'eau de mer induisent un biais important dans la Ω_a de *Madrepora oculata* (de l'ordre de 3,3) (Figure 134), qui est le résultat de la présence des reconstitutions de pH élevés pour cette espèce. La Ω_a obtenue par Hönisch et al. (2007) est en accord avec les valeurs de la base de données CARINA (Carbon Dioxide Information Analysis Center, 2012) (Figures 134 et 135).

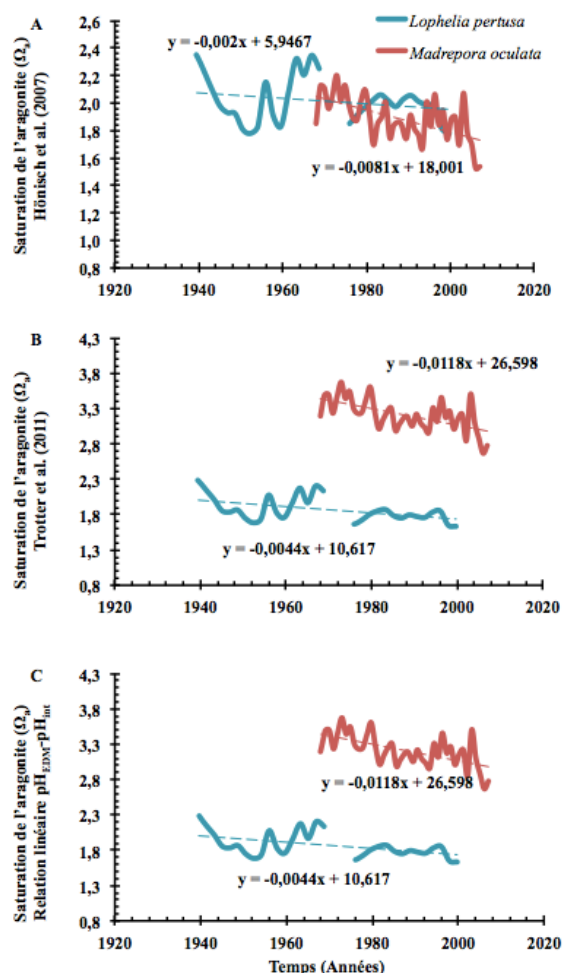


Figure 134 : Saturation de l'aragonite dans l'eau de mer à 340 m de profondeur (Ω_a) calculée à partir du pH de l'eau de mer reconstituée. Les paramètres tenus en compte lors du calcul de Ω_a sont expliqués dans le texte, et suivent l'hypothèse principale qu'ils ont été constants le long de la durée de vie des deux coraux. (A) Ω_a calculée à partir du pH (échelle totale) reconstitué par la méthode de Hönisch et al. (2007). (B) Ω_a calculée avec le pH (échelle totale) reconstitué par la méthode de Trotter et al. (2011). (C) Ω_a calculée avec le pH (échelle totale) reconstitué par relation linéaire entre le pH de l'eau de mer et le pH interne ou biologique mise en évidence pour les échantillons de culture sélectionnés pour la calibration expérimentale (Chapitre 3.4). Les figures B et C sont identiques car cette méthode et celle de Trotter et al. (2011) conduisent aux mêmes valeurs de pH reconstitué.

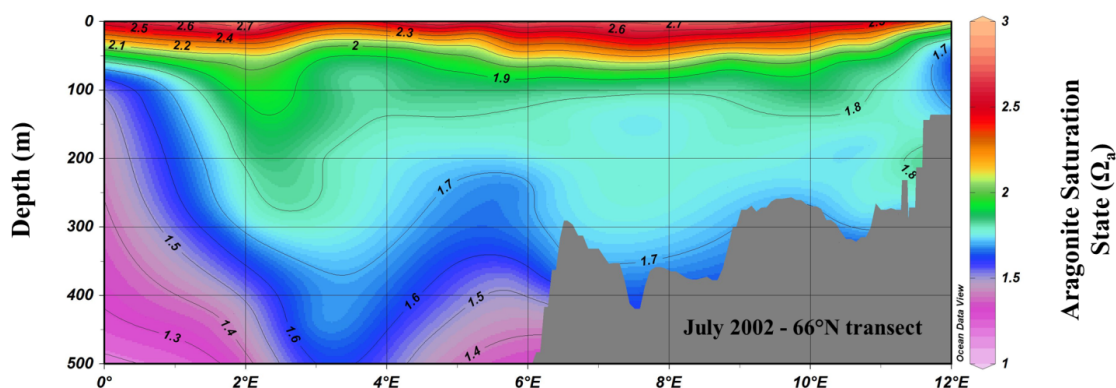


Figure 135 : Profil de la saturation de l'aragonite calculée à partir de mesures disponibles dans la base de données CARINA en Juillet 2002 (Carbon Dioxide Information Analysis Center, 2012). Le profil est situé à 66°N. Graphie réalisé par ODV (Schlitzer, 2012).

4.2.1 Quel futur pour la mer de Norvège ?

Les modèles globaux de l'océan prédisent une chute de 0,3 à 0,5 unités de pH pour l'eau de mer de surface à la fin du XXI^{ème} siècle par rapport au niveau de pH au début de l'ère industrielle (Caldeira et Wickett, 2003 ; Caldeira et Wickett, 2005 ; Orr et al., 2005). Cependant, des études montrent que les régions à hautes latitudes de l'hémisphère nord sont soumises à des taux d'acidification plus importants que ceux prédits par les modèles globaux (Bellerby et al., 2005 ; Olafsson et al., 2009 ; Steinacher et al., 2009 ; Provoost et al., 2010 ; Beare et al., 2013).

Pour notre étude, les résultats pour *Madrepora oculata* montre une chute de ~ 0,08 unités de pH pendant la période 1968-2007 à 340 m de profondeur, qui est plus importante que la chute de 0,06 unités de pH prédite par les modèles globaux pour les eaux de surface. De la même façon mais pour la période 1939-2007, *Lophelia pertusa* montre une diminution de pH de 0,30 unités de pH. Même si cette chute semble exagérée en raison de l'impact de la croissance et/ou de la présence de microstructures au sein des polypes (Chapitre 3.5.2, page 182) (si les deux derniers polypes sont exclus, la chute de pH devient d'environ 0,2 unités de pH), celle-ci reste plus importante par rapport à la chute attendue par les modèles globaux pour la période 1939-2007 qui est de 0,08-0,09 unités de pH (Caldeira et Wickett, 2003 ; Caldeira et Wickett, 2005 ; Orr et al., 2005). Ces résultats semblent aussi confirmés par d'autres études qui indiquent que les eaux de la mer de Norvège (Bellerby et al., 2005), et celles des régions Arctiques de façon générale (Steinacher et al., 2009), s'acidifient à un taux plus important que celui prévu initialement (Orr, 2011). En effet, une diminution de 0,285-0,290 unités de pH est prédite dans la mer de Norvège,

à proximité du Røst Reef pendant la période 1997-2100, si la concentration atmosphérique augmente de 1% par an (Bellerby et al., 2005). Cette chute de pH est comparable à la chute prédite à la fin du siècle par d'autres études de modélisation dans les régions Arctiques, entre -0,23 et -0,40 unités de pH dans le cadre d'un scénario *statu quo* (« *Business as usual* » en anglais) (Steinacher et al., 2009).

A partir de la reconstitution du pH de l'eau de mer effectuée expérimentalement, la chute de pH estimée entre 1997 et 2100 est de $-0,23 \pm 0,05$ unités de pH pour *Madrepora oculata* et de $-0,27 \pm 0,05$ unités de pH pour *Lophelia pertusa*, toujours dans le cas d'un scénario du *statu quo* en faisant l'hypothèse d'une évolution linéaire du pH de l'eau de mer dans le futur (Figure 136). L'erreur de $\pm 0,05$ unités de pH associées à ces calculs correspond à l'erreur analytique de la reconstitution du pH de l'eau de mer. Il faut aussi tenir compte de l'erreur associée au modèle d'évolution du pH dans l'eau de mer, dont l'évaluation reste difficile. En effet, si au lieu de faire une hypothèse linéaire, on fait une hypothèse simple non linéaire (comme par exemple une loi polynomiale d'ordre 2), les chutes de pH entre 1997 et 2100 sont plus importantes, allant jusqu'à $0,5 \pm 0,05$ unités de pH pour *Madrepora oculata* et jusqu'à $0,7 \pm 0,05$ unités de pH pour *Lophelia pertusa* (Figure 136). Comme dans le cas linéaire, la présence d'un fort effet vital chez *Lophelia pertusa* (effet de la croissance et de la présence de microstructures au sein des polypes, Chapitre 4) influence fortement la loi de prédiction polynomiale de cet échantillon, il est alors probable que cette chute de pH soit inférieure à celle calculée ci-dessus. Avec cette loi non linéaire, les chutes de pH sont aussi plus élevées que celle prédite par les modèles globaux (0,3-0,4 unités de pH). Cependant, il est difficile de privilégier un calcul car ni l'un, ni l'autre n'explique le mode d'acidification des eaux en mer de Norvège, parce que de nombreux paramètres physico-chimiques doivent être pris en compte (comme par exemple la circulation océanique locale, la productivité, la saturation en oxygène et d'autres paramètres chimiques des masses d'eau). Ainsi, les résultats de cette étude prédisent une chute à la fin du siècle de 0,2-0,5 unités de pH en mer de Norvège (Figure 136).

Cette diminution de pH peut même être supérieure si l'on considère que la capacité d'absorption de l'océan Atlantique Nord est en train de se réduire (Skjelvan et al., 2005, 2008 ; Thomas et al., 2007, 2008 ; Watson et al., 2009) et que la chimie des carbonates dans l'eau de mer n'est pas linéairement reliée à l'augmentation de la concentration de CO₂ dans l'atmosphère (Findlay et al., 2008; Jeansson et al., 2011; Skjelvan et al., 2005, 2008; Steinacher et al., 2009). Ceci est aussi mis en évidence par Resplandy et al. (2013) par leur étude des taux d'acidification des eaux modales intermédiaires. Celle-ci ne tient pas compte de la région Arctique, mais les auteurs prédisent tout de même une diminution allant de -0,10 à -0,34 unités de pH des eaux modales intermédiaires, en considérant le scénario le moins sévère (2,6 W.m⁻² de forçage solaire et une concentration de CO₂ atmosphérique de 421 ppm en 2100), et le plus sévère (8,5 W.m⁻² de

forçage solaire par rapport aux 2-2,5 actuels et une concentration de CO₂ atmosphérique de 936 ppm en 2100) (Resplandy et al., 2013). Les eaux modales intermédiaires subissent des chutes de pH plus fortes en comparaison avec les masses d'eau de surface subtropicales ou avec les eaux profondes (Resplandy et al., 2013). Ceci est à nouveau le résultat, non pas des échanges de CO₂ entre l'atmosphère et la surface de l'océan, mais de la sensibilité plus importante des eaux modales intermédiaires aux variations de DIC dans la masse d'eau au moment du processus de convection (Resplandy et al., 2013).

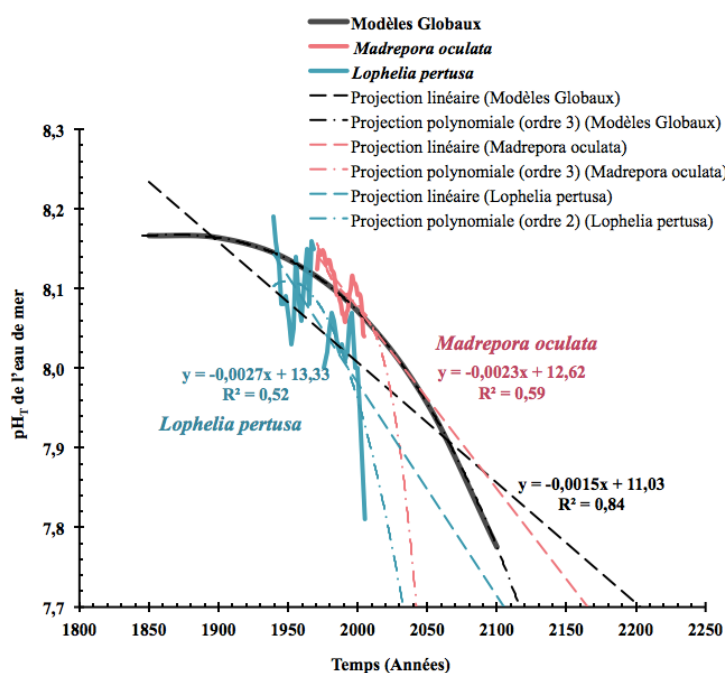


Figure 136 : Prédiction pour l'évolution future du pH en mer de Norvège. Prédiction linéaire déduite de la reconstitution effectuée sur deux colonies de coraux profonds (*Lophelia pertusa* en bleu et *Madrepora oculata* en rouge). Ces projections montrent une acidification plus marquée que celle prédite par les modèles globaux (Caldeira et Wickett, 2003 ; Caldeira et Wickett, 2005 ; Orr et al., 2005). Il est possible de comparer l'ordre de grandeur de la prédiction selon le type de variabilité considérée : suivant une projection linéaire ou polynomiale des valeurs reconstituées. Les données des modèles proviennent de la littérature (Caldeira et Wickett, 2003 ; Caldeira et

Wickett, 2005 ; Orr et al., 2005), puis une loi polynomiale d'ordre 3 a été définie pour les caractériser ($r^2 = 0,99$).

Bien que ces prédictions puissent paraître « simplistes », car de nombreux paramètres interviennent pour réaliser une prédiction précise, celles-ci montrent un bon accord avec la littérature, et confirment la sensibilité des régions Arctiques à l'augmentation de la concentration atmosphérique de CO₂ (Bates et al., 2009 ; Fabry, 2009 ; Feely, 2009 ; Steinacher et al., 2009 ; Yamamoto-Kawai et al., 2009). Cet accord conforte également la méthode développée pour réaliser ces reconstitutions du pH, avec l'apport de la calibration expérimentale et la correction de l'effet vital lié à la présence de microstructures au sein du squelette carbonaté des deux espèces.

A partir des données expérimentales, la saturation de l'aragonite (Ω_a) diminue également fortement au cours du temps. Les données obtenues par *Lophelia pertusa* entraînent un gradient

de la diminution de Ω_a de $-0,0071 \pm 0,0013$ unités de $\Omega_a \cdot \text{an}^{-1}$, alors que celles obtenues par *Madrepora oculata* indiquent un gradient supérieur de $-0,0082 \pm 0,0013$ unités de $\Omega_a \cdot \text{an}^{-1}$ (Figure 137). De la même façon que pour le pH, l'erreur associée correspond l'erreur analytique à laquelle il faut ajouter l'erreur faite sur le modèle simplifié d'évolution de la saturation de l'aragonite dans l'eau de mer. Une diminution notable de Ω_a se produit à partir des années 1960 jusqu'au début des années 1990 (Figure 137). A ce rythme, les eaux environnantes aux Røst Reef seront sous-saturées à la fin du XXI^{ème} siècle. Les estimations linéaires prédisent une sous-saturation plus tardive pour *Madrepora oculata* que pour *Lophelia pertusa* (en 2103 et en 2090, respectivement). Selon une loi polynomiale d'ordre 2 la sous-saturation des masses d'eau de Røst Reef est en règle générale plus précoce que selon le cas linéaire, en 2090 pour *Madrepora oculata* et en 2075 pour *Lophelia pertusa*. Ainsi, l'ensemble des projections réalisées dans cette étude prédit que les eaux environnantes au Røst Reef sont susceptibles de devenir sous-saturées avant 2100 (Figure 138).

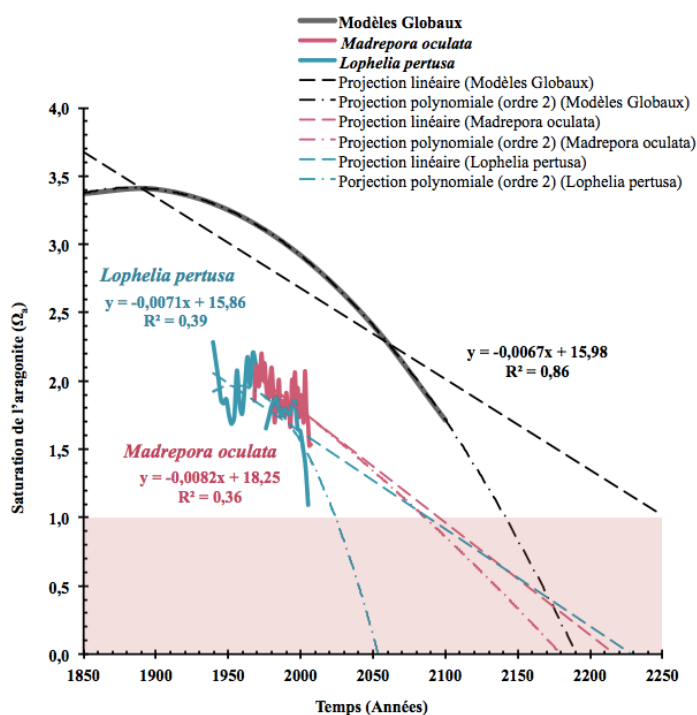


Figure 137 : Prédictions pour l'évolution future de la saturation de l'aragonite (Ω_a) en mer de Norvège. Selon les résultats obtenus pour chacune des colonies (*Lophelia pertusa* en bleu et *Madrepora oculata* en rouge), les projections linéaires ou polynomiales atteignent la limite de 1 avant les prédictions déduites des modèles (Caldeira et Wickett, 2003 ; Caldeira et Wickett, 2005 ; Orr et al., 2005).

Ces estimations de sous-saturation des eaux de la mer de Norvège sont en accord avec des modélisations qui suggèrent que l'augmentation future de la

concentration atmosphérique de CO_2 dans l'océan est susceptible d'induire une sous-saturation des eaux Arctiques dans les années à venir (Steinacher et al., 2009 ; Orr, 2011) (Figure 139). Il a été ainsi prédit que des régions Arctiques pourraient devenir, en fonction des saisons, sous-saturées d'ici 2020 pour une concentration en CO_2 atmosphérique de 409 ppmv (Steinacher et al., 2009). Environ 50 % des eaux des mers Arctiques et des hautes latitudes seront sous-saturées tout au long de l'année d'ici 2050, pour une teneur en CO_2 dans l'atmosphère de 552 ppmv, et si la

concentration continue à augmenter jusqu'à 765 ppmv de CO_2 , toute la colonne d'eau sera sous-saturée par rapport à l'aragonite (Steinacher et al., 2009).

La diminution de la concentration des ions carbonate ($[\text{CO}_3^{2-}]$) et de la saturation de l'aragonite après la chute du pH de l'eau de mer prédite pour les décennies à venir sont des menaces potentielles pour la survie des organismes marins calcifiants, comme les coraux profonds (Gattuso et Hanson, 2011b). Les régions des hautes latitudes, en l'occurrence la région Arctique, sont particulièrement sensibles aux changements de la chimie des carbonates dans l'eau de mer (Fabry, 2009; McGuire et al., 2009; Ulfsbo et al., 2011). Selon le scénario du *statu quo*, dans l'océan Austral, l'horizon de saturation de l'aragonite diminuera jusqu'à atteindre la surface de l'eau de mer lorsque les teneurs atmosphériques en CO_2 seront de 560 ppmv, c'est à dire vers 2050 (Orr et al., 2005 ; Feely, 2009). Si les variations saisonnières sont prises en compte, l'horizon de saturation de l'aragonite d'atteindra la surface pendant les hivers à partir de 2030 (McNeil et Matear, 2008). L'horizon de saturation de l'aragonite a déjà atteint la surface de l'eau de mer en hiver (Olafsson et al., 2009), notamment dans le bassin canadien (Bates et Mathis., 2009; Doney et al., 2009; Yamamoto-Kawai et al., 2009).

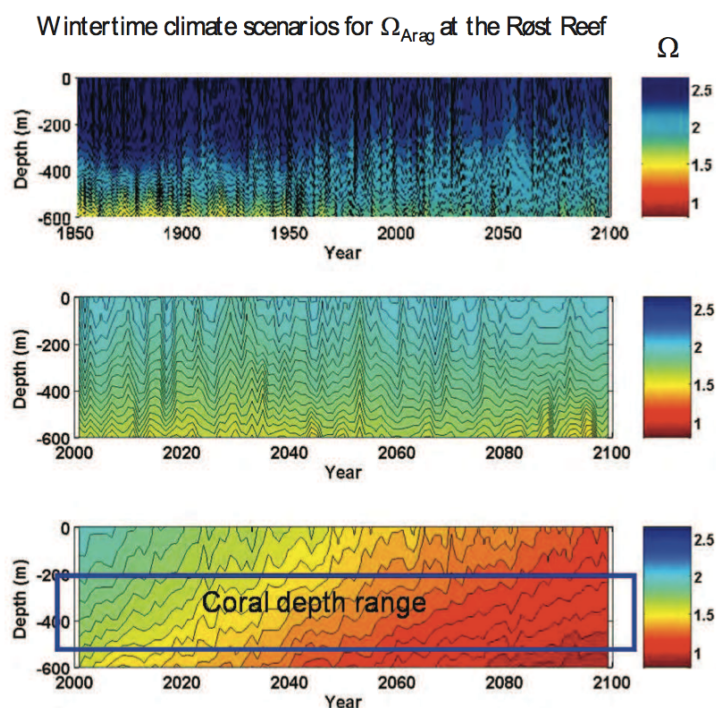
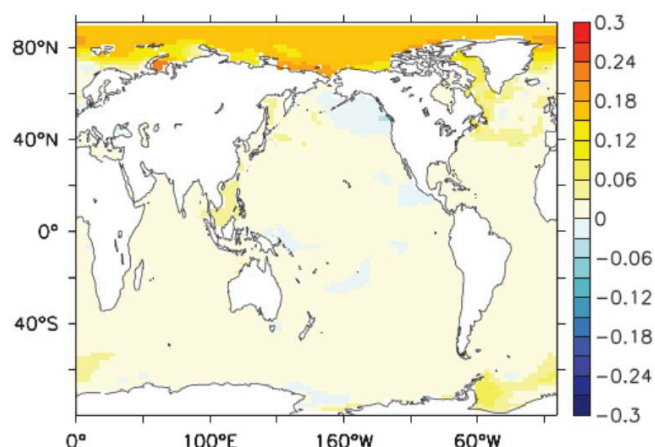


Figure 138 : Evolution de la saturation de l'aragonite au niveau du Røst Reef depuis les années 1850 à 2100 pour différents scénarios d'émission de CO_2 atmosphérique. En haut, évolution de l'état de saturation de l'aragonite sans ajout de CO_2 atmosphérique, c'est-à-dire au niveau de la concentration atmosphérique en CO_2 mesurée lors de l'ère industrielle. Au milieu, évolution de l'état de saturation de l'aragonite avec les niveaux de CO_2 de l'année 2000 et en faisant l'hypothèse d'une concentration de CO_2 atmosphérique constante. Ce graphe montre que le Røst Reef se trouve déjà en dehors de la variabilité naturelle. En bas, évolution de l'état de saturation de l'aragonite pour les années 2000-2001 dans le scénario où la concentration de CO_2 atmosphérique augmente de 1 % par an. Cette figure a été élaborée par R. Bellerby (Bjerknes Centre for Climate Research, Norvège) et a été communiquée par J. Hall-Spencer (Université de Plymouth).

Figure 139 : Différence de pH entre le pH modélisé pour l'année 2100 pour une modélisation tenant en compte l'augmentation de la température et une modélisation dite « de contrôle » ne tenant pas compte du changement de température d'ici 2100 (la différence de pH est ainsi positive). L'effet synergique de l'augmentation du pH de l'eau de mer et la présence d'un réchauffement climatique important au niveau de la région Arctique est notable dans les mers des hautes latitudes de l'hémisphère nord (Steinacher et al., 2009).



4.2.2 Conclusion de l'étude

Cette étude a permis de reconstituer le pH de l'eau de mer par la composition isotopique du bore de deux espèces coralliennes du Røst Reef (67°N, 9°E). Ces deux espèces montrent des taux d'acidification similaires, de $-0,0023 \pm 0,0005$ unités de pH.an^{-1} pour *Madrepora oculata* et un taux légèrement supérieur de $-0,0027 \pm 0,0005$ unités de pH.an^{-1} pour *Lophelia pertusa*. Les différentes méthodes de calcul du pH entraînent des différences significatives des valeurs absolues de pH reconstituées, notamment pour *Madrepora oculata*. Mais la présence de données environnementales issues des bases des données GLODAP et CARINA nous permettent de conforter la reconstitution du pH (Key et al., 2004 ; Carbon Dioxide Information Analysis Center, 2012). Les taux d'acidification obtenus sont supérieurs à ceux mesurés de $-0,0017 \pm 0,0004$ unités de pH.an^{-1} dans les eaux de surface de l'océan Atlantique équatorial et ceux estimés par les modèles. Ceci est dû à une plus grande surface d'échange de ces eaux modales intermédiaires et de sub-surface lors de la convection qui caractérise l'AMOC et donc de leur plus grande sensibilité aux variations de DIC (Orr, 2011 ; Resplandy et al., 2013).

La variabilité inter-décennale du pH de l'eau de mer reconstitué est expliquée par la variabilité de l'AMOC (la vitesse de rotation de la NASPG est responsable de l'intensité de la convection) (Read, 2000 ; Hátún et al., 2005) ainsi que d'autres facteurs régionaux directement et indirectement liés à l'AMOC et à la NAO (upwelling, turbulences, variations de densité des masses d'eau et de la couche de mélange, etc) (Blindheim et al., 2000 ; Nilsen et Falck, 2006 ; Søiland et al., 2008 ; Rossby et al., 2009). La variabilité de l'AMOC, explique l'augmentation de la température à la surface du globe et l'apport accru d'eau douce dans les régions de hautes latitudes peuvent contribuer et amplifier l'affaiblissement et le ralentissement de l'AMOC. Même

si les effets du ralentissement de la circulation dans le nord Atlantique font encore débat (Swingedouw et al., 2006), il est fort probable qu'ils seront à l'origine de lourdes conséquences sur le climat global en raison de son rôle dans le transport de chaleur des tropiques au pôle et le piégeage de CO₂ atmosphérique.

L'augmentation du taux de CO₂ atmosphérique et le retrait de la glace dans les mers Arctiques vont conduire à des valeurs de pCO_{2-EDM} élevées à la surface de l'eau de mer, et à une réduction de la Ω_a (Bates et Mathis, 2009 ; Fabry, 2009 ; Feely, 2009 ; Steinacher et al., 2009 ; Yamamoto-Kawai, 2009). De plus, les eaux profondes qui baignent les pentes continentales sont susceptibles d'être modifiées par l'acidification de l'océan, en raison de l'augmentation de la température de l'eau de mer dans l'océan Arctique et des conséquences sur le développement de la productivité primaire (Olafsson et al., 2009 ; Vázquez-Rodríguez et al., 2012 ; Pérez et al., 2013). Au printemps, la disparition de la glace renforce le développement du phytoplancton qui peut entraîner dans certaines régions la diminution de pCO_{2-EDM} due à la consommation de CO₂ par la photosynthèse. Ainsi, pendant l'été, la saturation de l'aragonite augmente en surface, alors qu'en sub-surface elle diminue en raison de la reminéralisation du carbone organique (Reid et Valdés, 2011). Cette réponse conduit à ce que l'horizon de saturation de l'aragonite remonte jusqu'à 40-200 m comme dans la mer des Chukchi, et de façon générale dans la globalité du bassin canadien (Bates et Mathis, 2009). Ce phénomène peut être augmenté si des facteurs physico-chimiques impactent les eaux de mer et favorisent le développement de la productivité primaire. Une compréhension plus détaillée du système des carbonates dans l'eau de mer de hautes latitudes nous peut nous permettre de mieux appréhender les boucles de réactions qu'impliquent les changements des propriétés physico-chimiques de l'eau de mer (Bellerby et al., 2005, Jeansson et al., 2011).

L'acidification de l'océan, et plus particulièrement la diminution de la saturation de l'aragonite, est un problème majeur dans les environnements des hautes latitudes, comme le Røst Reef (Düllo et al., 2008 ; Bates et Mathis, 2009 ; Fabry, 2009 ; Feely, 2009 ; Steinacher et al., 2009 ; Yamamoto-Kawai, 2009). La perte de ce récif corallien géant, tout comme d'autres récifs des hautes latitudes, aurait potentiellement comme effet la disparition de nombreuses espèces cruciales écologiquement et économiquement, notamment les poissons (Roberts et al., 2006). Les poissons utilisent les récifs coralliens pour se nourrir, se reproduire et se protéger des prédateurs. Cette situation peut se dégrader à cause du réchauffement climatique et du changement de niveau de la saturation en oxygène (Bopp et al., 2013). Bopp et al. (2013) ont démontré que ce réchauffement a un effet synergique sur l'acidification des océans, qui pourrait réduire la biodiversité ainsi que le biotope complexe créé par les récifs coralliens d'eau profonde.

4.3 La variabilité du pH de la mer Méditerranée lors du Dernier Maximum Glaciaire

4.3.1 L'influence de la Méditerranée sur les variations de circulation de l'Océan Atlantique

La Méditerranée s'étend sur une superficie de 3 millions de km². Avec une surface de 2,5.10⁶ km², elle s'étend de 30°N à 45°N, et de 5°W à 35°E. Elle communique avec l'Océan Atlantique par le détroit de Gibraltar de 15 km de largeur et 60 km de long. Le canal de Suez (60 m de large) et le détroit du Bosphore relie la Méditerranée à la mer Rouge et à la mer Noire. La profondeur moyenne de la Méditerranée est de 1500 m, mais peut atteindre 4000 m au centre du bassin.

Les études paléo-océanographiques et les modèles suggèrent que la mer Méditerranée a joué un rôle important dans les changements de circulation océanique de l'Océan Atlantique Nord (Voelker et al., 2006). En effet, le flux de la masse d'eau intermédiaire chaude et salée qui s'écoule de la Méditerranée en direction de l'océan Atlantique (MOW, « *Mediterranean Outflow Water* ») a fortement fluctué au cours du passé (Reid, 1979; Rogerson et al., 2006; Siedler et al., 2001; Voelker et al., 2006). Par exemple, au cours du Pliocène et du Pléistocène, ces fluctuations ont provoqué de fortes modifications de la gyre subtropicale qui couvre l'océan Atlantique sur toute sa largeur de 15°N à 45°N ou AMOC (« *Atlantic Meridional Overturning Circulation* ») (Khelifi et al., 2009; Rogerson et al., 2006; Voelker et al., 2006), accompagnées de variations climatiques (Voelker et al., 2006). Au cours des temps géologiques, les échanges de masses d'eau entre l'Atlantique et la Méditerranée ont fluctué en fonction du bilan évaporation-précipitation dans le bassin méditerranéen, qui dépend fortement du climat (Rogerson et al., 2006, 2010) et des mouvements tectoniques (Bryden et Stommel, 1984; Lambeck et Purcell, 2005).

Pendant le Dernier Maximum Glaciaire (LGM, « *Last Glacial Maximum* ») événement qui s'est produit entre 26,5 et 19-20 ka BP²¹, de vastes calottes glaciaires recouvraient une grande partie de l'Amérique du Nord, de l'Europe et de l'Asie. La mobilisation d'une grande quantité d'eau sous forme des calottes polaires a exercé de fortes rétroactions globales, causant la sécheresse, la désertification et une réduction drastique du niveau de la mer. L'atmosphère était fortement chargée de poussière, de l'ordre de 20 à 25 fois plus qu'à l'actuel, à cause de la

²¹ Ka BP : 1000 années *Before Present* (e.g. à partir de 1950). Cette notation a été adoptée pour le reste de l'étude.

réduction de la surface végétale, des vents forts et de la diminution des précipitations à l'échelle régionale et globale. Pendant cette période, la concentration en CO_2 atmosphérique est d'environ 30% inférieure à la concentration de CO_2 atmosphérique préindustrielle (Monnin et al., 2001). Les reconstitutions de pH (Foster, 2008; Hönisch and Hemming, 2005; Hönisch et al., 2008), ainsi que les reconstitutions de la concentration d'ion CO_3^{2-} (Yu and Elderfield, 2007) indiquent de profondes modifications du système des carbonates dans l'océan, ainsi que des variations régionales (Hönisch et al., 2012).

L'étude de l'évolution des interactions entre le CO_2 atmosphérique et l'eau de la Méditerranée pendant le LGM peut considérablement améliorer notre compréhension des mécanismes de rétroaction dans la boucle du CO_2 à cette interface afin de mieux anticiper les conséquences des fortes concentrations atmosphériques de CO_2 d'origine anthropique. De plus, le petit volume de la Méditerranée, à l'échelle globale, fait que les changements climatiques sont enregistrés quasi-instantanément dans les signaux paléo-environnementaux. La petite taille du détroit de Gibraltar limite la communication de la mer Méditerranée avec d'autres bassins océaniques et est susceptible d'amplifier le signal (Rohling et al., 2009). Enfin, la position géographique de la mer Méditerranée entre un régime climatique subtropical du type mousson, et des vents d'ouest tempérés rend cette région hautement sensible aux changements de l'un ou des deux systèmes climatiques, en terme de scénario et compétition entre ces deux systèmes (Rohling et al., 2009).

La compréhension du rôle régional et global des changements climatiques en Méditerranée dans le passé non seulement requiert une bonne connaissance des conditions actuelles, mais aussi la connaissance du contexte climatique global. La première glaciation dans l'hémisphère Nord s'est produite aux alentours de 3,2-3,1 Ma (Vergnaud-Grazzini, 1985). Cette glaciation a eu des conséquences graves sur le climat méditerranéen, avec l'augmentation du contraste des saisons et des étés très secs.

4.3.2 Les coraux profonds des carottes sédimentaires marines DECORS

Les échantillons utilisés dans cette étude proviennent de plusieurs carottes sédimentaires prélevées dans le détroit Siculo-tunisien en 2011 pendant la mission Decors à bord du navire océanographique italien Urania (Figure 140). (CNR, « *Consiglio Nazionale delle Ricerche* »). Au total, deux carottes (Decors 27 et Decors 30) ont été prélevées à 347 m de profondeur (Figure 140 et 141). La distance entre les deux carottes Decors 27 (35° 45,8591' N, 12° 57,9209' E) et Decors 30 (35° 46,8632' N et 12° 57,9258' E) est d'environ 2 km. Les coraux fossiles appartiennent à l'espèce *Madrepora oculata* et ont été identifiés dans la carotte et sélectionnés à l'aide de leur

4. La reconstitution du pH de l'eau de mer dans le passé

radiographie de rayons X (Figure 142). Dans le but de mieux contraindre la reconstitution, d'autres échantillons de coraux vivants et fossiles ont été prélevés par dragage. Les coraux fossiles se trouvaient à la surface du sédiment et ont été datés puis comparés aux coraux inclus dans les carottes. Enfin, 3 coraux vivants (*Lophelia pertusa*) ont été analysés pour avoir un repère actuel de l'ensemble de l'enregistrement et vérifier l'accord entre le $\delta^{11}\text{B}$ et le pH de l'eau de mer fourni par les bases de données.

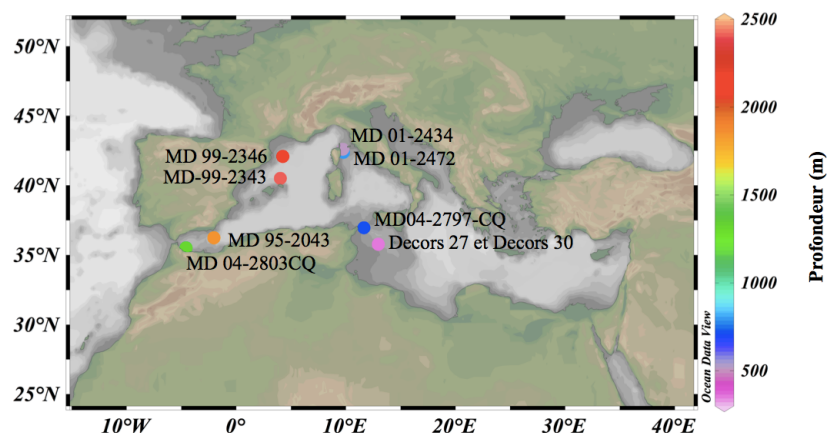


Figure 140: (haut) Localisation géographique et profondeur des carottes sédimentaires Decors 27 et Decors 30 et des carottes sédimentaires étudiées dans la littérature (Cacho et al., 2001, 2006; Martrat et al., 2004; Toucanne et al., 2012). Graphe réalisé par ODV (Schlitzer, 2012).

Figure 141: (gauche) Vue d'ensemble de la carotte sédimentaire Decors 30. Photo P. Montagna (CNR-ISMAR).

L'ensemble des échantillons a été nettoyé à l'aide d'une scie circulaire. Une partie de matériel destiné à la datation par U/Th sur résine UTEVA (*Eichrom Technologies*) est mesurée au MC-ICPMS Neptune du LSCE selon la méthode décrite par Frank et al. (Frank et al., 2004, 2011). Decors 27 couvre la période entre 6,9 et 158,7 ka et Decors 30 entre 6,4 et 23 ka. Les échantillons récoltés par dragage ont été datés à 6,9 ; 13,5 ; 20,4 et 24,0 ka. La mesure du $\delta^{234}\text{U}$ initial montre l'absence de diagénèse dans l'ensemble des échantillons. La moyenne de la valeur de $\delta^{234}\text{U}$ est $152,21 \pm 5,88 \text{ ‰}$ (2σ). Cette valeur est comprise dans l'intervalle de $148 \pm 10 \text{ ‰}$ proposé pour la valeur du $\delta^{234}\text{U}$ dans l'eau de mer, et indique que le système n'a pas été ouvert par de la diagénèse

(Robinson et al., 2007). Les mesures de concentrations élémentaires Li/Mg et de B/Ca ont été effectuées sur le ICP-QMS au LSCE (Bourdin et al., 2011; Coadic et al., 2013, Montagna et al., 2014). Ces analyses ne révèlent aucun revêtement ferromagnésien qui puisse induire une contamination majeure des échantillons (Copard et al., 2010; Sabatier et al., 2012).

Une fraction d'environ 80 mg a été prélevée puis placée dans H_2O_2 10% selon le protocole *batch*. Un des échantillons récents riche en matière organique a subi deux rinçages additionnels à l'eau Ultrapure MilliQ ®. Les échantillons ont été ensuite séchés à 54°C puis mis en poudre fine avec un mortier en agate nettoyé au HNO_3 0,5N entre chaque broyage. Le protocole chimique utilisé est le protocole *batch* adapté pour une concentration en bore de 4 µg de bore dans de tubes de polypropylène de 50 ml (Falcon ®).

Cette concentration a été déterminée à partir de la teneur en bore B/Ca (précision de 3%, 2σ) mesurée au ICP-QMS. Au total, 3 *batches* ont été effectués pour un total de 35 échantillons, chaque *batch* contenant des échantillons inclus dans les deux autres *batches* restants, dans le but de vérifier la qualité du traitement chimique. Les mesures isotopiques de $\delta^{11}\text{B}$ ont été réalisées sur le Neptune du LSCE. Chaque échantillon a été mesuré deux fois dans des séquences analytiques différentes.

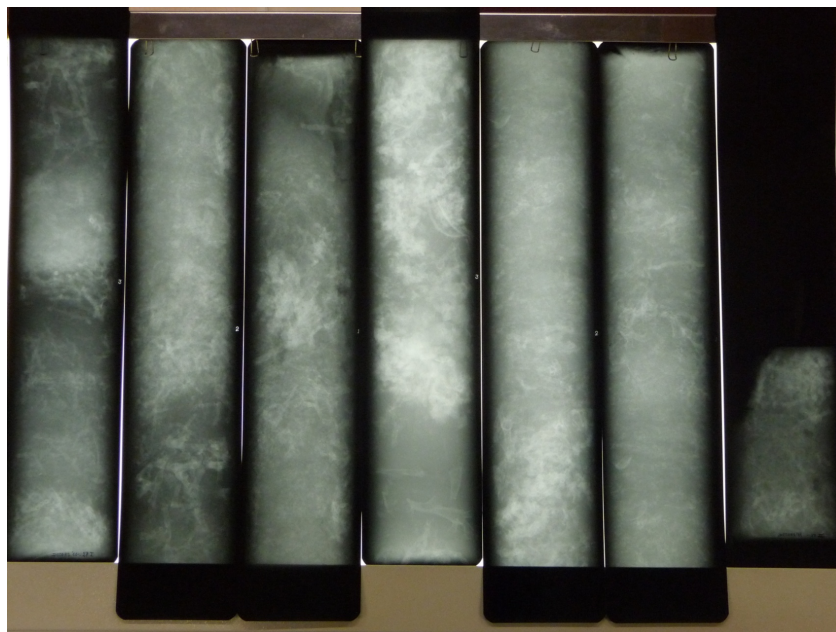


Figure 142: Image de la radiographie de la carotte sédimentaire Decors 27. Photo P. Montagna (CNR-ISMAR).

Les calculs de pH_T ont été effectués par les méthodes de calcul de Hönisch et al. (2007) et Trotter et al. (2011) en utilisant la courbe de calibration de *Lophelia pertusa* et *Madrepora oculata* présentée dans la Section 3.4, en page 162. La salinité (38) et l'alcalinité totale ont été considérées constantes pendant l'intervalle 0-25 ka. Le pK_B a été corrigé par la température reconstituée à partir du rapport élémentaire Li/Mg avec l'incertitude de $\pm 0,8^\circ\text{C}$ (2σ) (Montagna et al., 2014) à partir de l'équation suivante :

$$\text{Li/Mg (mmol/mol)} = 5.41 \times e^{(-0,049 \pm 0,002T)} \quad \text{Équation 51}$$

Les isotopes stables $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ ont été mesurés sur le spectromètre de masse *ThermoFinnigan* MAT-252 avec la ligne de préparation Kiel III, qui permet les analyses d'échantillons de taille inférieure à 0,02 mg CaCO_3 au Laboratoire de GeoZentrum Nordbayern, Université d'Erlangen (Allemagne) par M. Lopez Correa. Les mesures ont été effectuées en double en référence au standard international VPDB (« *Vienna Pee Dee Belemnite* »). Les précisions attribuées sont de $\pm 0,1 \text{ ‰}$ et $\pm 0,08 \text{ ‰}$ (2σ) pour le $\delta^{18}\text{O}$ et le $\delta^{13}\text{C}$, respectivement.

4.3.3 La température de l'eau de mer au cours du Dernier Maximum Glaciaire en Méditerranée

L'enregistrement montre une forte variabilité tout le long de la période de temps étudiée, et oscille entre $1,0^\circ\text{C}$ et $14,3^\circ\text{C}$ (Figure 143). Notamment, il y a une grande diminution de la température entre environ 60 et 20 ka, atteignant un minimum de 1°C au LGM et une augmentation de la température de 13°C depuis 20 ka (Figure 143). Les températures reconstituées par les deux carottes sédimentaires Decors 27 et Decors 30 montrent un très bon accord et reflètent les mêmes variations de température de l'eau de mer.

Il existe des enregistrements avec des variations de température similaires à celles de Decors pendant le LGM : une chute de 9°C à la surface de la mer d'Alboran, estimée à l'aide de la méthode des alcénones, provenant des sédiments dans la carotte MD 95-2043 (prélevée à 1841 m de profondeur) (Cacho et al., 2006) ou d'environ 8°C dans la carotte ODP-997A (prélevée à 1984 m) (Martrat et al., 2004) (Figure 144). Ces températures ont été estimées à l'aide des alcénones et du rapport Mg/Ca des tests de foraminifères benthiques (Cacho et al., 1999, 2006; Martrat et al., 2004) (Tableau 12). D'autres températures de surface reconstruites à partir de dinokystes prélevés dans la carotte MD95-2043 (Rouis-Zargouni, 2010) et d'autres carottes sédimentaires provenant de la Méditerranée occidentale montrent des chutes de températures semblables à celles des carottes MD 95-2043 et ODP-997A, notamment en été (Rouis-Zargouni, 2010; Sicre et al., 2013) (Figure 144, Tableau 12). L'ensemble des données indique une

4. La reconstitution du pH de l'eau de mer dans le passé

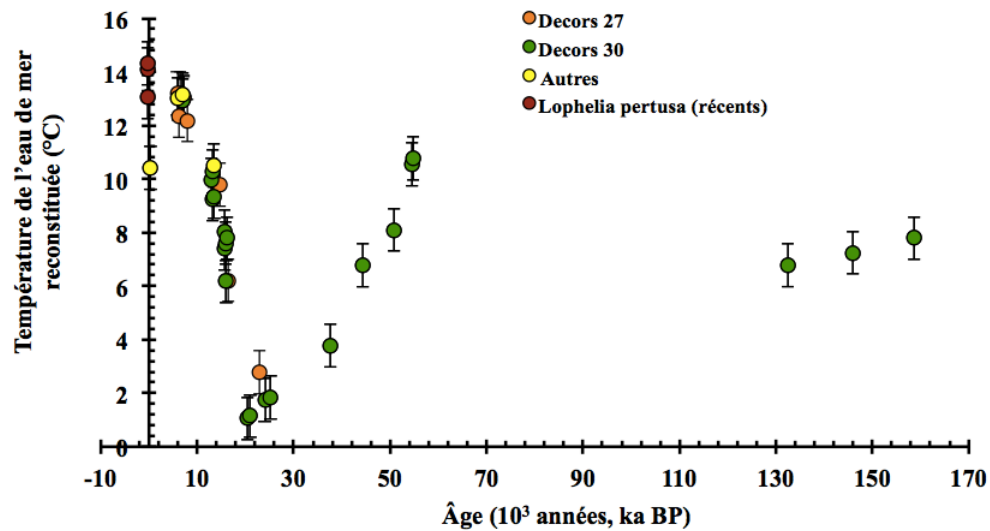


Figure 143: Série temporelle de la température de l'eau de mer à 347 m de profondeur reconstituée par le rapport de concentrations Li/Mg (Montagna et al., 2014) des échantillons Decors qui font l'objet de cette étude. Les coraux « autres » appartiennent aux espèces *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* et ont été récoltés vivants par dragage lors de l'échantillonnage des carottes sédimentaires Decors.

Tableau 12 : Ecart entre la température de l'eau de mer de surface au LGM et la température moyenne pendant l'Holocène, obtenues à partir de l'étude de dinokystes prélevés dans les carottes sédimentaires de Méditerranée occidentale. Les températures reconstruites par des dinokystes sont en accord avec les températures reconstruites avec les foraminifères (Rouis-Zargouni, 2010).

| Nom de la carotte sédimentaire | Localisation | Différence de température (°C) ² | Saison |
|--------------------------------|-------------------------|---|--------|
| MD04-2797-CQ | Détroit Silico-Tunisien | 9 | hiver |
| | | 15 | été |
| MD99-2346 | Golfe du Lyon | 10 | hiver |
| | | 14 | été |
| MD-99-2343 | Nord de Minorque | 8 | hiver |
| | | 14 | été |
| MD95-2043 ¹ | Mer d'Alboran | 8 | hiver |
| | | 8 | été |
| ODP-977A | Mer d'Alboran | 8 | annuel |
| MD04-2803 | Sud de la mer d'Alboran | 10 | hiver |
| | | 10 | été |

¹ Carotte sédimentaire étudiée par Cacho et al., 2006

² Différence de température entre le LGM (18-20 ka BP) et la moyenne de la température pendant l'Holocène

4. La reconstitution du pH de l'eau de mer dans le passé

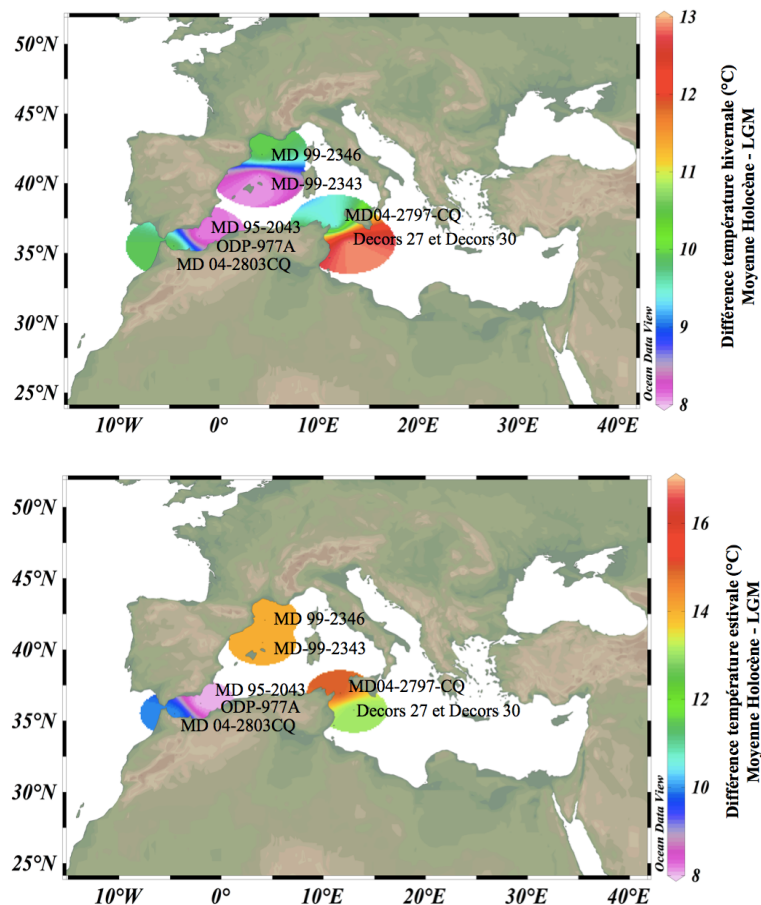


Figure 144: Ecart entre la température moyenne pendant la durée de l'Holocène et la température reconstituée pendant le Dernier Maximum Glaciaire (LGM, « *Last Glacial Maximum* ») selon les saisons (hivernale ou estivale). A exception des carottes sédimentaires de Decors (cette étude), la température reconstituée à partir des autres carottes sédimentaires a été obtenue par l'analyse de dinokystes, qui permet de différencier la température hivernale (en haut) de la température estivale (en bas) (Cacho et al., 2001, 2006; Martrat et al., 2004; Rouis-Zargouni, 2010). Graphe obtenu par ODV (Schlitzer, 2012).

diminution de la température dans la mer Méditerranée occidentale d'environ une dizaine de degrés entre le LGM et la moyenne de la température pendant l'Holocène (Figure 144, Tableau 12).

La chute de la température jusqu'à 1-2°C est plus marquée que celle constatée à partir des isotopes de l'oxygène sur des foraminifères et des études alcénones dans la littérature où les variations observées varient entre 3-4°C et 10°C (Cacho et al., 2001, 2006; Martrat et al., 2004; Rouis-Zargouni, 2010; Sicre et al., 2013). Cette faible température obtenue par le rapport Li/Mg pendant le LGM peut être influencée par un effet de diagenèse sur le Li/Ca et/ou Mg/Ca dans quelques échantillons. Même si le $\delta^{234}\text{U}$ indique l'absence de processus majeurs de diagenèse, il ne peut être exclu un effet sur la concentration de ces éléments. De plus, il est aussi plausible que la calibration Li/Mg utilisée soit moins précise pour des températures basses. Même si des échantillons prélevés dans l'océan Austral à des températures 0,5°C ont été inclus dans la calibration expérimentale, le nombre d'échantillons reste faible (Montagna et al., 2014) pour pouvoir répondre à cette hypothèse (P. Montagna, communication personnelle).

4.3.4 Le pH de l'eau de mer au cours du dernier maximum glaciaire en mer Méditerranée

Les valeurs des isotopes du bore mesurées dans les coraux Decors sont comprises entre 27,08 ‰ et 29,39 ‰. La valeur minimale de 27,08 ‰ correspond à l'âge 12 ka sur Decors 27 et, à l'inverse, la valeur maximale de 29,39 ‰ correspond à 8 ka sur Decors 30. Le signal de $\delta^{11}\text{B}$ montre une grande variabilité au cours du temps, avec une augmentation prononcée du pH entre la période 60-10 ka, notamment au moment du LGM à 20 ka (Figure 145).

La calibration expérimentale (Section 3.4, page 162) a été appliquée avec les deux méthodes de calcul du pH de l'eau de mer par les isotopes du bore. L'application directe de la calibration (par la relation linéaire entre le pH interne et le pH de l'eau de mer) et de la méthode itérative conduisent à des valeurs de pH supérieures à 9 pendant le LGM. De façon similaire à ce qui a déjà été observé dans le cas de l'échantillon de *Madrepora oculata* prélevé en mer de Norvège, les valeurs de pH obtenues par la calibration expérimentale proposée dans le Chapitre 3.4 (méthode de Trotter et al. (2011) et l'application de la régression linéaire entre le pH interne et le pH de l'eau de mer) pour cette espèce sont élevées. De la même manière, les pH reconstitués par la méthode de Hönisch et al. (2007) sont plus faibles et se caractérisent par des valeurs de pH allant de 8,3 à 8,5 pendant le LGM.

Ces valeurs de pH observés en Méditerranée au LGM peuvent être comparées aux valeurs de pH de l'eau de mer reconstitué à partir de la mesure des isotopes du bore dans des foraminifères de l'océan Atlantique équatorial ou dans des coraux de l'Océan Pacifique équatorial. En effet, il n'existe pas de données de pH de l'eau de mer dans la Méditerranée pendant le LGM. Dans l'océan Atlantique équatorial, le pH de l'eau de mer obtenu à partir des isotopes du bore de foraminifères était de 8,32 unités de pH à environ 22.5-23.0 ka (sur l'échelle d'âge obtenue à Vostok) (4°46'N, 20°55'W) (Hönisch and Hemming, 2005) et dans la mer des Caraïbes, le pH_T était d'environ 8,25 (Foster, 2008). Dans l'océan Pacifique équatorial, le pH des eaux de surface obtenu par les isotopes du bore de coraux tropicaux pendant le LGM (20,7 ka) était de 8,3 (Douville et al., 2010). De plus, des modèles couplés océan-régions côtières qui étudient l'impact des déglaciations sur le système des carbonates, indiquent un pH de 8,35 pendant le LGM (Lerman et al., 2011; Mackenzie et al., 2011).

4. La reconstitution du pH de l'eau de mer dans le passé

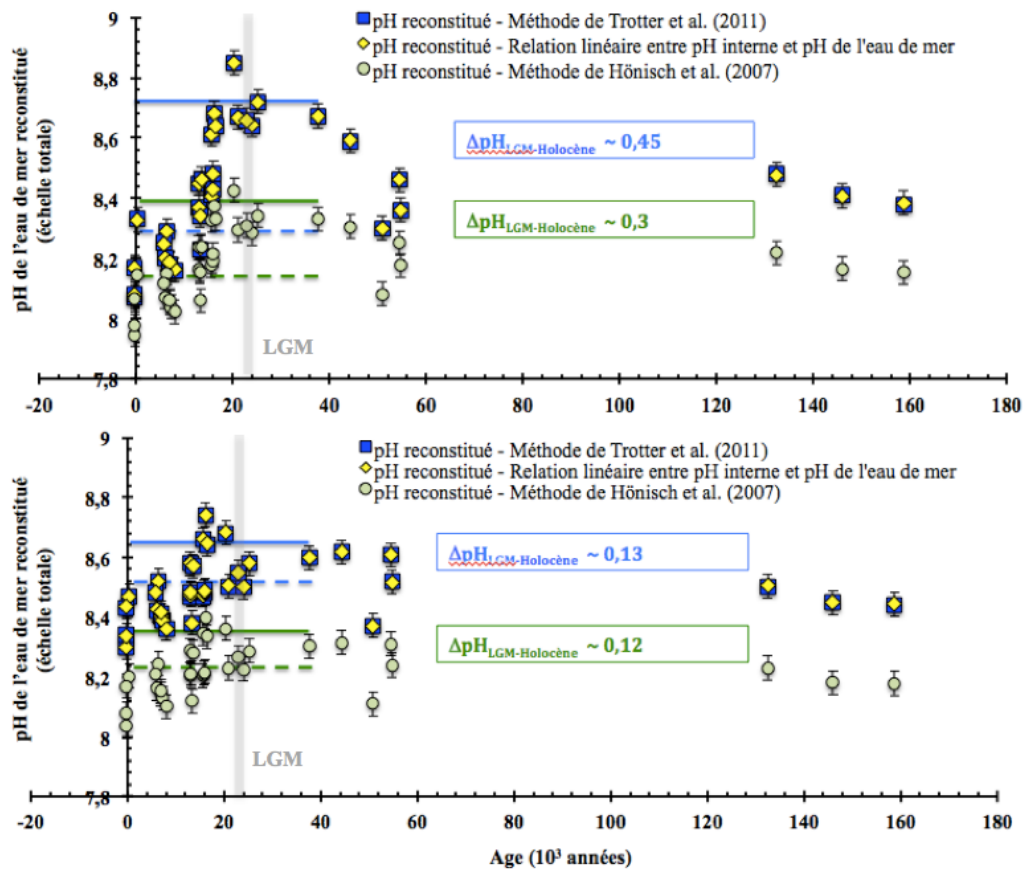


Figure 145: pH de l'eau de mer reconstitué à partir des isotopes de bore des échantillons Decors 27 et Decors 30 en mer Méditerranée. Le pH a été reconstitué par les 3 méthodes présentées dans le Chapitre 4: la méthode de Hönisch et al. (2007) (vert), la méthode de Trotter et al. (2011) (bleu) et l'application directe de la relation linéaire entre le pH interne et le pH de l'eau de mer des échantillons de culture sélectionnés (jaune). En haut, le pH a été calculé en tenant compte de la température de l'eau de mer reconstituée par le Li/Mg. En bas, dans le but de mettre en évidence un potentiel effet de la température dans la reconstitution du pH de l'eau de mer, le pH a été calculé en maintenant la température constante à 12°C. Les lignes continues représentent la valeur moyenne du pH reconstitué pendant le LGM (~19-23 ka) et les lignes continues celle du pH reconstitué pendant la transition LGM-Holocène et l'Holocène (~18-7 ka). La méthode de Trotter et al. (2011) et celle de l'application directe de la relation $pH_{interne}-pH_{eau\ de\ mer}$ sont identiques, seules les lignes bleues sont représentées dans cette figure.

La différence de valeurs de pH référencées dans la littérature pour le LGM par rapport à notre enregistrement (qui est d'environ 0,2 unités de pH supérieur) est lié à la forte variation de température enregistrée dans la mer de Méditerranée pendant cette période (Figures 143 et 145). En effet, la température varie de plus de 10°C (1-2°C pour le LGM à 12-13°C pour l'Holocène) alors que pour les reconstitutions de pH dans l'océan Atlantique équatorial, les changements de température des masses d'eau entre le LGM et l'Holocène sont de 26-28°C (Foster, 2008;

Hönisch and Hemming, 2005). Pour Decors et en prenant en compte les températures Li/Mg, une diminution de l'ordre de 0,3 unités de pH est calculée à partir de la méthode d'Hönisch et al. (2007). Cette chute atteint 0,45 unités de pH à partir des deux autres méthodes de détermination du pH (Figure 145, haut). En considérant une température constante, comme le cas de l'océan Atlantique équatorial, (Figure 145, bas), le LGM se caractérise par un pH d'environ 0,12 unités de pH quelle que soit la méthode de calcul du pH utilisée (E. Douville, communication personnelle).

Malgré la difficulté pour établir une valeur absolue de pH pendant le LGM, l'enregistrement Decors met en évidence une augmentation du pH de l'eau de mer en mer Méditerranée depuis 160 ka jusqu'au LGM et une diminution des valeurs de pH jusqu'à l'Holocène (Figure 145), en accord avec les études expérimentales de reconstitution du pH de l'eau de mer par des foraminifères ou des coraux tropicaux et les modèles (Colin et al., 2010; Foster, 2008; Hönisch and Hemming, 2005; Lerman et al., 2011; Mackenzie et al., 2011) (Figure 146). Cette augmentation du pH est la conséquence du refroidissement de l'eau de mer associé à la forte diminution de la teneur de CO₂ atmosphérique qui caractérise le LGM (Lerman et al., 2011; Mackenzie et al., 2011). Le pH élevé observé sur les échantillons Decors pendant le LGM peut être le résultat de l'enregistrement presque instantané du signal du fait du petit volume de la Méditerranée et de l'amplification du signal suite à sa communication réduite avec d'autres bassins océaniques (Rohling et al., 2009), mais aussi au fait de considérer l'alcalinité totale et la salinité constantes. En effet, ces paramètres dépendent du rapport entre l'évaporation et la précipitation sur l'ensemble du bassin méditerranéen. Cependant, ce rapport a été modifié pendant le LGM (Rohling et al., 2009) et du fait de l'évaporation accrue, l'alcalinité totale doit avoir augmenté pendant cette période glaciaire (Hönisch and Hemming, 2005).

Le LGM se caractérise par une diminution marquée du niveau marin d'environ -120 m (Rohling et al., 2009) et par une augmentation de la salinité et donc de la densité des eaux méditerranéennes (Cacho et al., 2006). La chute du niveau marin pendant le LGM aurait réduit drastiquement les échanges au niveau de Gibraltar (Rohling et al., 2009). La contribution du MOW dans l'océan Atlantique aurait été moindre à cette époque, mais aurait atteint des profondeurs plus importantes. La dilution de cette masse d'eau dans les masses d'eau Atlantiques, notamment dans le mer de Norvège conduit à des eaux plus denses et favorise la AMOC (Rohling, 1997). De plus, la stagnation plus importante des masses d'eau liée à la chute du niveau de l'eau de mer pendant le LGM sont responsables des faibles valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ enregistrées (Cacho et al., 2006) et semble être le facteur d'impact majeur dans les propriétés physiques du MOW (Rohling and Bryden, 1994) et en conséquence dans la circulation thermohaline méditerranéenne globale. Les variations à l'échelle du millénaire dans ces enregistrements de $\delta^{18}\text{O}$ publiées dans la littérature sont cohérentes avec les variations

4. La reconstitution du pH de l'eau de mer dans le passé

enregistrées lors des événements Dansgaard-Oeschger et de Heinrich dans les carottes glaciaires du Groenland (Cacho et al., 2001, 2006; Martrat et al., 2004; Toucanne et al., 2012). L'apport d'eau douce par le courant MAW pendant les événements de Heinrich se traduit par de faibles valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ dans les enregistrements paléo-océanographiques en Méditerranée (Cacho et al., 2001, 2006; Toucanne et al., 2012). Ceci indique que les masses d'eau, notamment de surface, sont très sensibles aux oscillations climatiques de l'océan Atlantique Nord (Toucanne et al., 2012).

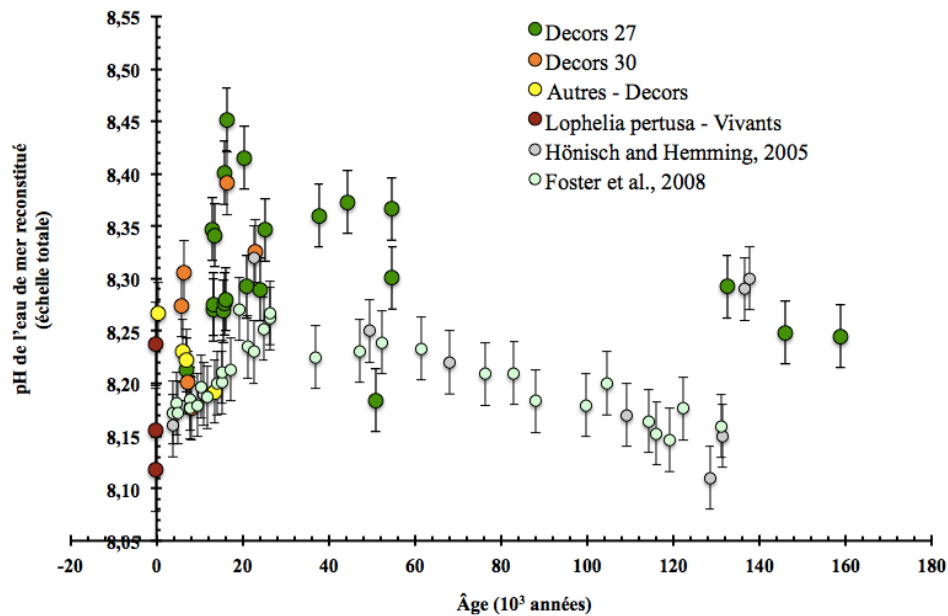


Figure 146: Comparaison des variations temporelles du pH_T de la mer Méditerranée à 347 m de profondeur à partir des coraux fossiles *Madrepora oculata* des carottes sédimentaires Decors 27 et Decors 30 avec celles obtenues à partir de foraminifères *Globorigerinoides ruber* en mer des Caraïbes (Foster, 2008) et dans l'Océan Atlantique équatorial (Hönsch and Hemming, 2005).

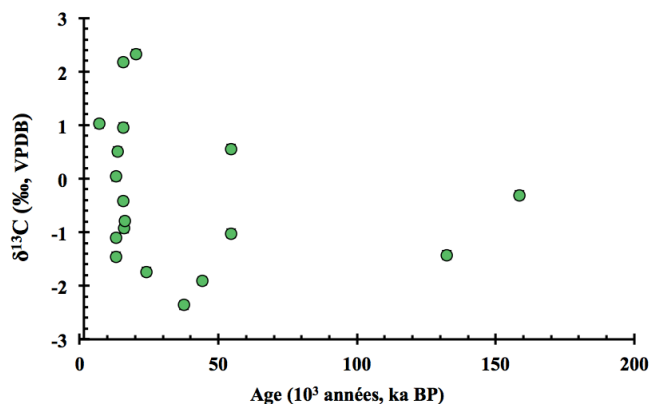


Figure 147 : Variation temporelle des valeurs $\delta^{13}\text{C}$ (‰, VPDB) dans les coraux fossiles *Madrepora oculata* issus de la carotte sédimentaire Decors 27. Les mesures des échantillons ont été dupliquées avec une incertitude finale de 0,1 ‰ pour le $\delta^{13}\text{C}$ (2σ).

L'accord de l'enregistrement $\delta^{18}\text{O}$ obtenu à partir de foraminifères *Uvigerina peregrina* et *Uvigerina mediterranea* provenant de la carotte MD04-2464 à 500 m de profondeur dans le détroit Siculo-Tunisien (Toucanne et al., 2012) avec les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ de Decors 27 (Figure 148) semble indiquer que le signal $\delta^{18}\text{O}$ des coraux reflète une variation de la température et de la salinité de l'eau de mer (Adkins et al., 2003; Smith et al., 2000) en relation aux oscillations climatiques pendant le LGM et l'Holocène, malgré la présence potentielle d'un effet vital (Blamart et al., 2005, 2007; Rollion-Bard et al., 2003a, 2010) (voir Section 3.5, page 177). L'accord de notre enregistrement de $\delta^{18}\text{O}$ avec les enregistrements de $\delta^{18}\text{O}$ obtenus par les foraminifères benthiques (Toucanne et al., 2012) et des foraminifères benthiques *Cibicidoides pachydermus* provenant des sédiments de la carotte sédimentaire MD95-2043 (Cacho et al., 2006) en mer d'Alboran (Figure 148) est renforcé par la cohérence de la température de l'eau de mer à 347 m de profondeur reconstituée par le rapport Li/Mg (Figure 149). Cette cohérence entre $\delta^{18}\text{O}$ et Li/Mg mesurés dans le squelette corallien avec les enregistrements de $\delta^{18}\text{O}$ obtenus à partir de foraminifères benthiques indique la simultanéité de la chute de température et de l'augmentation brusque du pH correspondent à des changements des propriétés physiques et chimiques du Courant des eaux Intermédiaires Levantines (Cacho et al., 2001, 2006; Martrat et al., 2004; Rouis-Zargouni, 2010; Toucanne et al., 2012).

La LIW est la masse d'eau intermédiaire la plus importante qui participe à la circulation thermohaline de la Méditerranée (Rohling et al., 2009). En effet, la Méditerranée possède sa propre circulation thermohaline en raison de sa morphologie de mer quasi-fermée (Rohling et al., 2009) et de la forte salinité de ses eaux qui favorise la formation d'eaux profondes et intermédiaires. Le rapport Evaporation-Précipitation joue un rôle primordial sur la salinité des eaux méditerranéennes. D'une part la température et l'intensité du vent contrôlent l'évaporation, d'autre part les précipitations mais aussi les apports d'eaux plus douces apportées par les rivières, l'afflux d'eau Atlantique (qui peut plus ou moins bien passer le détroit de Gibraltar en fonction du niveau marin) ou l'afflux d'eaux plus denses provenant de la Mer Noire sont autant de facteurs qui déterminent la salinité (Lolis et al., 2002). Ainsi, pendant le LGM, l'augmentation de la densité par la diminution du niveau de l'eau de mer a entraîné l'augmentation de la formation d'eaux intermédiaires et profondes au niveau du bassin oriental de la Méditerranée et l'augmentation finale de la densité du MOW (Cacho et al., 2001, 2006; Martrat et al., 2004; Rouis-Zargouni, 2010; Toucanne et al., 2012). Des enregistrements climatiques continentaux effectués sur le bassin méditerranéen révèlent des hivers humides et froids et confirment que le climat polaire favorise la convection des masses d'eau méditerranéennes (Guiot et al., 2000; Lolis et al., 2002; Wu et al., 2007).

Sur deux carottes sédimentaires prélevées à proximité de la Corse, le $\delta^{13}\text{C}$ de foraminifères benthiques, traceur géochimique de la productivité marine locale, augmente au

4. La reconstitution du pH de l'eau de mer dans le passé

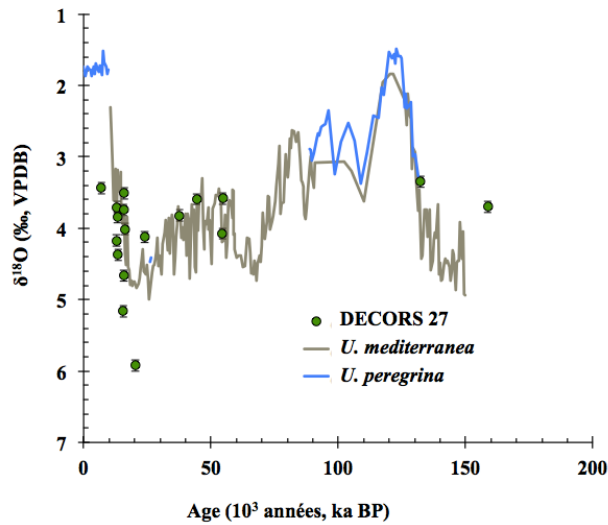


Figure 148: Comparaison de l'enregistrement de $\delta^{18}\text{O}$ (‰, VPDB) de coraux profonds issus de la carotte sédimentaire Decors 27 avec les enregistrements de $\delta^{18}\text{O}$ obtenus à partir des foraminifères *Uvigerina peregrina* (bleu) et *Uvigerina mediterranea* (gris) dans le passage Corse (Toucanne et al., 2012).

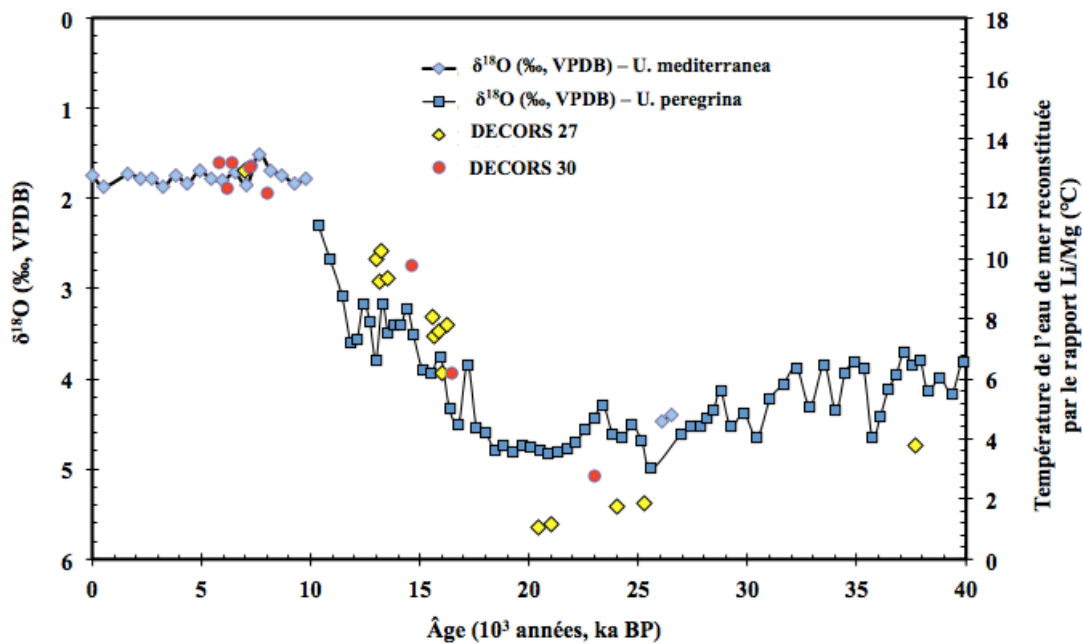


Figure 149: Correspondance de la température de l'eau de mer à 347 m de profondeur reconstituée par le rapport molaire Li/Mg (Montagna et al., 2014) avec les enregistrements de $\delta^{18}\text{O}$ à partir de foraminifères *Uvigerina peregrina* et *Uvigerina mediterranea* dans le passage de Corse (Toucanne et al., 2012). Les carottes sédimentaires Decors 27 et Decors 30 y sont représentées.

cours du LGM (Toucanne et al., 2012) (Figure 147). Or, couplé à des données de granulométrie et sédimentologie des carottes sédimentaires, le $\delta^{13}\text{C}$ de ces foraminifères benthiques peut être interprété comme un indice de ventilation des masses d'eau et donc de taux de formation d'eaux

intermédiaires et profondes dans les régions des gyres méditerranéennes (Toucanne et al., 2012). Ainsi, aux sites de prélèvement des carottes sédimentaires Decors, les glaciations semblent être caractérisées par des valeurs lourdes de $\delta^{13}\text{C}$ qui indiqueraient une augmentation de la ventilation des masses d'eau. Bien que l'effet vital qui peut affecter le signal $\delta^{13}\text{C}$ des coraux n'est pas connu, tout comme celui de $\delta^{18}\text{O}$, les faibles valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ du squelette corallien au LGM n'est pas en contradiction avec l'hypothèse de la ventilation des masses d'eau profondes. En effet, les covariations de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ soulignées au Chapitre 4.5 prouvent que la réelle variation isotopique du carbone de l'eau de mer est masquée par l'effet vital. De plus, les valeurs de $\Delta^{14}\text{C}$ du squelette carbonaté de coraux profonds aussi bien en Méditerranée orientale qu'occidentale, très similaires aux valeurs de ^{14}C de surface, montrent que la ventilation de la LIW est très importante tout le long du dernier cycle climatique (fin de la LGM et Holocène) (McCulloch et al., 2010) et en conséquence mettent en évidence l'augmentation de la production d'eau profonde et intermédiaire dans le bassin méditerranéen (Cacho et al., 2006; Martrat et al., 2004; McCulloch et al., 2010; Sierro et al., 2005; Toucanne et al., 2012).

4.3.5 Conclusion et perspectives

L'analyse géochimique $\delta^{11}\text{B}$ et Li/Mg des coraux profonds prélevés dans les deux carottes sédimentaires distinctes Decors 27 et Decors 30 au niveau du détroit Siculo-Tunisien en mer Méditerranée ont permis de reconstituer les variations temporelles du pH_T et de la température de l'eau de mer à 347 m de profondeur pour la période 7-55 ka. Les températures obtenues pour le LGM comparées à celles de l'Holocène sont 10-11°C inférieures, en accord avec les observations sur d'autres carottes sédimentaires en Méditerranée occidentale où les températures ont été reconstituées à partir d'alcénones, de foraminifères et de dinokystes. La température atteinte au cours du LGM serait de l'ordre de 1-2°C, température particulièrement faible qui est potentiellement sous-estimée par des effets contraints de diagénèse sur les rapports élémentaires Li/Ca et Mg/Ca (P. Montagna, communication personnelle).

L'application des méthodes de calcul du pH de l'eau de mer sur les coraux *Madrepora oculata* de Decors met en évidence la présence d'un biais de reconstruction favorisant des valeurs de pH absolues élevées lié à la spécificité de la calibration expérimentale (Section 3.4, page 162), comme dans le cas de la colonie *Madrepora oculata* prélevée en mer de Norvège (Section 4.2.4, page 223). Les valeurs absolues de pH calculées sont très élevées (entre 8,8 et 9 unités de pH) et sont irréalistes. Seule la méthode de Hönisch, en admettant un effet vital constant équivalent à 4‰, permet d'obtenir des valeurs absolues de pH de l'ordre de 8,3-8,5 plus réalistes pendant le LGM en considérant les températures Li/Mg reconstruites. La différence de pH entre le LGM et l'Holocène est plus importante en mer Méditerranée que dans l'Océan Atlantique Nord, mais cela est probablement le résultat d'un effet de la température sur le pH de l'eau de mer (cette étude et

la littérature mettent en évidence une diminution de 10-15°C entre l'Holocène et le LGM en Méditerranée, en comparaison avec 2-3°C pour l'Océan Atlantique équatorial) et sur la reconstitution du pH.

D'autre part, l'accord entre les enregistrements par les isotopes de l'oxygène de foraminifères benthiques de la littérature avec la variation de la température reconstituée par la rapport Li/Mg de Decors permet de conclure que les variations temporelles de pH et de températures reconstituées dans cette étude sont potentiellement celles de la LIW. D'après les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ de foraminifères benthiques, le LGM est caractérisé par des eaux méditerranéennes plus denses, une circulation thermohaline plus intense et une ventilation accrue des eaux profondes. Dans le cadre du projet MISTRALS/PALEOMEX/COFIMED, l'étude des isotopes du néodyme et ceux des isotopes du carbone $\Delta^{14}\text{C}$ dans les coraux profonds permettront de vérifier cette hypothèse.

Une meilleure compréhension de la signification des signaux, en particulier de l'influence de l'effet vital sur le signal environnemental enregistré par les isotopes stables du bore, du carbone et de l'oxygène, est nécessaire afin d'améliorer la précision de la quantification des variabilités observées dans les carottes sédimentaires marines Decors 27 et 30.

4. La reconstitution du pH de l'eau de mer dans le passé

Tableau 13 : Récapitulation des valeurs analytiques obtenues pour la reconstitution paléo-océanographique à partir des carottes sédimentaires Decors 27 et Decors 30 dans le détroit Siculo-Tunisien. Les données de $\delta^{11}\text{B}$ ont été corrigées du biais isotopique lié à la chimie (Voir Chapitre 2.1.2).

| Nom de l'échantillon | Age (ka) | Température (Li/Mg) (°C) | $\delta^{11}\text{B}$ (‰) ± | | pH _T ($\delta^{11}\text{B}$) | B/Ca (μmol/mol) | $\delta^{18}\text{O}$ (‰) | $\delta^{13}\text{C}$ (‰) |
|-----------------------------------|----------|-----------------------------|--------------------------------|------|--|--------------------|------------------------------|------------------------------|
| Decors 27 (14.5) | 6,976 | 13,37 | 27,35 | 0,27 | 8,21 | 783,75 | 1,02 | 3,44 |
| Decors 27 SPII (25-27) | 13,007 | 9,59 | 28,43 | 0,24 | 8,35 | 853,60 | 0,04 | 4,18 |
| Decors 27 SPII (20-23) | 13,155 | 8,84 | 27,79 | 0,04 | 8,27 | 812,12 | -1,46 | 3,71 |
| Decors 27 SPII (23-25) | 13,193 | 9,92 | 27,83 | 0,18 | 8,28 | 901,08 | -1,10 | 3,84 |
| Decors 27 (46) | 13,547 | 8,93 | 28,37 | 0,17 | 8,34 | 875,90 | 0,51 | 4,37 |
| Decors 27 (76) | 15,660 | 7,19 | 28,91 | 0,12 | 8,40 | 884,21 | -0,42 | 3,74 |
| Decors 27 SPII (16-18) | 15,592 | 7,73 | 27,78 | 0,18 | 8,27 | 889,06 | 2,17 | 5,16 |
| Decors 27 SPII (13-15) | 15,836 | 7,35 | 27,83 | 0,03 | 8,28 | 864,58 | 0,96 | 4,66 |
| Decors 27 (87) | 16,042 | 6,27 | 27,86 | 0,19 | 8,28 | 787,97 | -0,93 | 3,51 |
| Decors 27 (78) | 16,216 | 7,52 | 29,39 | 0,12 | 8,45 | 868,46 | -0,79 | 4,01 |
| Decors 27 (96.5) | 20,391 | 3,53 | 29,04 | 0,01 | 8,42 | 910,98 | 2,33 | 5,92 |
| Decors27-(21) | 21,034 | 3,56 | 27,96 | 0,10 | 8,29 | 858,73 | -1,74 | 4,12 |
| Decors 27 (116.5) | 24,045 | 3,81 | 27,94 | 0,12 | 8,29 | 830,58 | -2,36 | 3,83 |
| Decors27-25kyr | 25,248 | 3,85 | 28,42 | 0,03 | 8,35 | 883,93 | -1,91 | 3,59 |
| Decors 27 (156.5) | 37,647 | 4,79 | 28,54 | 0,07 | 8,36 | 793,86 | 0,56 | 4,08 |
| Decors 27 (166.5) | 44,343 | 6,70 | 28,65 | 0,06 | 8,37 | 821,95 | -1,02 | 3,59 |
| Decors27-50kyr | 50,838 | 7,77 | 27,13 | 0,11 | 8,18 | 791,95 | -1,43 | 3,35 |
| Decors 27 (176.5) | 54,544 | 10,24 | 28,60 | 0,26 | 8,37 | 908,92 | -0,31 | 3,70 |
| Decors 27 (186.5) | 54,719 | 10,48 | 28,03 | 0,15 | 8,30 | 849,07 | | |
| Decors 27 (214) | 132,403 | 6,71 | 27,96 | 0,14 | 8,29 | 816,09 | | |
| Decors27-146kyr | 146,000 | 7,06 | 27,62 | 0,08 | 8,25 | 854,16 | | |
| Decors 27 Top Core Catcher | 158,696 | 7,52 | 27,59 | 0,17 | 8,25 | 794,16 | | |
| Decors 30 (154) or SPI (7-9) | 6,426 | 13,76 | 28,08 | 0,20 | 8,31 | 838,72 | | |
| Decors 30 Top core | 6,170 | 12,54 | | | | 859,92 | | |
| Decors 30 (134) or SPI (29-31) | 7,300 | 13,57 | 27,26 | 0,12 | 8,20 | 843,54 | | |
| Decors 30 (104) or SPI (57-59) | 7,183 | 13,53 | | | | 771,48 | | |
| Decors 30 (144) or SPI (16-18) | 5,843 | 13,76 | 27,82 | 0,05 | 8,27 | 905,00 | | |
| Decors 30 (31) or SPII (71-72) | 14,650 | 9,40 | | | | 908,56 | | |
| Decors 30 (124) or SPI (37-39) | 8,042 | 12,29 | 27,08 | 0,06 | 8,18 | 860,87 | | |
| Decors 30 (22) or SPII (80-82) | 16,441 | 6,29 | 28,82 | 0,06 | 8,39 | 873,33 | | |
| Decors30-23kyr | 23,000 | 4,28 | 28,24 | 0,26 | 8,33 | 865,10 | | |

4. La reconstitution du pH de l'eau de mer dans le passé

| Nom de l'échantillon | Age (ka) | Température (Li/Mg) (°C) | $\delta^{11}\text{B}$ (‰) | | pH _T ($\delta^{11}\text{B}$) | B/Ca ($\mu\text{mol/mol}$) | $\delta^{18}\text{O}$ (‰) | $\delta^{13}\text{C}$ (‰) |
|----------------------|----------|-----------------------------|---------------------------|------|--|---------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Decors28B-6kyr | 6 | 13,48 | 27,48 | 0,10 | 8,23 | 931,78 | | |
| Decors19A-7kyr | 7 | 13,72 | 27,41 | 0,11 | 8,22 | 898,99 | | |
| Decors7C-0.36kyr | 0,36 | 10,08 | 27,76 | 0,14 | 8,27 | 888,08 | | |
| Decors7A-13.4kyr | 13,4 | 10,18 | 27,19 | 0,03 | 8,19 | 850,46 | | |
| Lophelia SML3 | -0,21 | 13,56 | 26,69 | 0,48 | 8,12 | 903,23 | | |
| Lophelia SML4 | -0,21 | 15,25 | 26,94 | 0,00 | 8,16 | 917,21 | | |
| Lophelia SML5 | -0,21 | 15,63 | 27,53 | 0,01 | 8,24 | 944,56 | | |

4.4 Le pH de l'océan à l'aube de l'explosion biologique cambrienne : étude de la séquence calcaire de Nama, Namibie

4.4.1 Introduction

Jusqu'à environ 34 millions d'années BP (Ma), le climat s'est caractérisé par une faible augmentation de la température (environ 2,5°C de plus par rapport aux températures actuelles) (Haywood et al., 2009) et des teneurs en CO₂ atmosphériques quasi similaires aux valeurs actuelles (entre 330 et 400 µatm) (Seki et al., 2010). Le pH_T était environ 0,06-0,11 unités de pH plus faible que le pH préindustriel (Seki et al., 2010). Plus tôt, 5 grandes variations climatiques (l'acidification des océans avec le réchauffement des masses d'eau, l'appauvrissement en oxygène ou encore l'émission de SO₂ à l'atmosphère) ont conduit à des extinctions biologiques de masse (Honisch et al., 2012; Ridgwell and Schmidt, 2010; Ruhl et al., 2011; Schulte et al., 2010). Ainsi, au cours de la dernière extinction de masse qui a eu lieu pendant le Maximum Thermique du Paléocène-Eocène (PETM, « *Paleocene-Eocene Thermal Maximum* ») il y a 56 Ma, une grande injection de carbone a alors diminué le pH de l'océan d'entre 0,45 et 0,25 unités de pH_T, avec une réduction de la saturation de CaCO₃ de $\Omega = 3$ à 2 ou 1,5 (Ridgwell and Schmidt, 2010). Les deux extinctions de masse Triassique-Jurassique (200 Ma) et Permo-Triassique (252 Ma) ont été causées par une augmentation de 200% de la teneur de CO₂ en seulement 20 ka (Ruhl et al., 2011) et par l'augmentation de CO₂ suite à l'émission du *trapp* Sibérien et à son érosion. Les coraux ont subi une extinction presque totale pendant ces deux événements (Veron, 2008). Les variations de pH, de température de l'océan de surface et la saturation de CaCO₃ sont fortement soupçonnées d'être impliquées dans ces extinctions de masse (Honisch et al., 2012; Pandolfi et al., 2011; Veron, 2008). Il est alors probable qu'elles soient aussi impliquées, plus ou moins directement, dans l'explosion biologique cambrienne où de nouvelles espèces, sont apparues soudainement dans les registres fossiles.

Contexte géologique

La période précambrienne commence à la naissance de la Terre, il y a 4600 millions d'années (Ma) et se divise en trois périodes : l'Hadéen (entre 4600 et 3800 Ma), l'Archéen (entre 3800 et 2500 Ma) et le Protérozoïque (2500 à 545 Ma). Au début, la Terre n'était qu'une boule de gaz chaud, qui a commencé à se refroidir et se solidifier, formant la croûte terrestre. Ce refroidissement a aussi induit la formation de vapeur d'eau, et ainsi, la pluie, les rivières et les océans. Le mouvement de ces rivières et des océans ont érodé et façonné la croûte terrestre, en transportant des sédiments et en les déposant dans d'autres régions du globe. Ces sédiments se

sont solidifiés et ont fini par devenir des roches. La période précambrienne est caractérisée par une grande activité géologique, par la formation de montagnes, de nombreuses éruptions volcaniques, et le façonnement des continents et des bassins océaniques.

Dans le Protérozoïque, les premières formes de vie dans l'eau de mer sont apparues il y a 3500 Ma, notamment sous forme d'algues et de bactéries. Les premiers indices de formes de vie multicellulaires, sous forme de cnidaires et d'annélides, ont été trouvées il y a 700-600 Ma, mais des études récentes indiquent a priori la présence de fossiles il y a 2100 Ma (Al Albani et al., 2010).

Le début de la période cambrienne (545 Ma à 495 Ma) est caractérisée par une grande activité géologique limitée à certaines régions, notamment la création de montagnes. A ce moment, de nombreuses formes d'invertébrées vivant dans les mers existaient. Des éponges, annélides et cnidaires ont évolué parallèlement aux mollusques et aux échinodermes primitifs. Ce début de période cambrienne est marqué par le développement des brachiopodes et des trilobites. A la fin de cette période, cette activité a diminué et l'érosion est devenue le phénomène géologique prépondérant.

Contexte biologique

Dans l'histoire de l'évolution, il est des énigmes qui laissent encore perplexe la communauté scientifique. Au même titre que l'extinction des dinosaures, l'apparition rapide de nouvelles faunes marines au Cambrien est l'une d'entre elles. Tout se passe entre 540 et 520 Ma (Figure 150). Si l'évolution est correcte, les premières formes de vie étaient simples, et évoluaient vers des formes de plus en plus complexes avec le temps. Cependant, l'explosion cambrienne a montré la présence de formes de vie complexes depuis le commencement, contredisant ainsi les théories classiques de l'évolution. Ces formes de vies complexes se retrouvent dans la couche stratigraphique la plus basse, sans aucun ancêtre apparent. A la suite de l'explosion cambrienne, la moitié des phylums actuels existaient alors, ce qui indique que peu ou pas de grands processus évolutifs se sont produits jusqu'à nos jours (Figure 150). L'environnement cambrien, que l'on croyait simple, se révèle complexe avec des chaînes alimentaires s'exerçant au niveau de la colonne d'eau et dans les sédiments. Une soudaine prolifération d'algues et de plancton aurait pu jouer un rôle déterminant sur le développement de la faune cambrienne. Leur fluctuation serait associée à des glaciations majeures qui auraient marqué la transition Précambrien-Cambrien.

Dans le Protérozoïque tardif, les fossiles simples qui existaient avant l'explosion cambrienne sont représentés par la faune de l'Édiacarien (McCall, 2006; Xiao et Laflamme,

4. La reconstitution du pH de l'eau de mer dans le passé

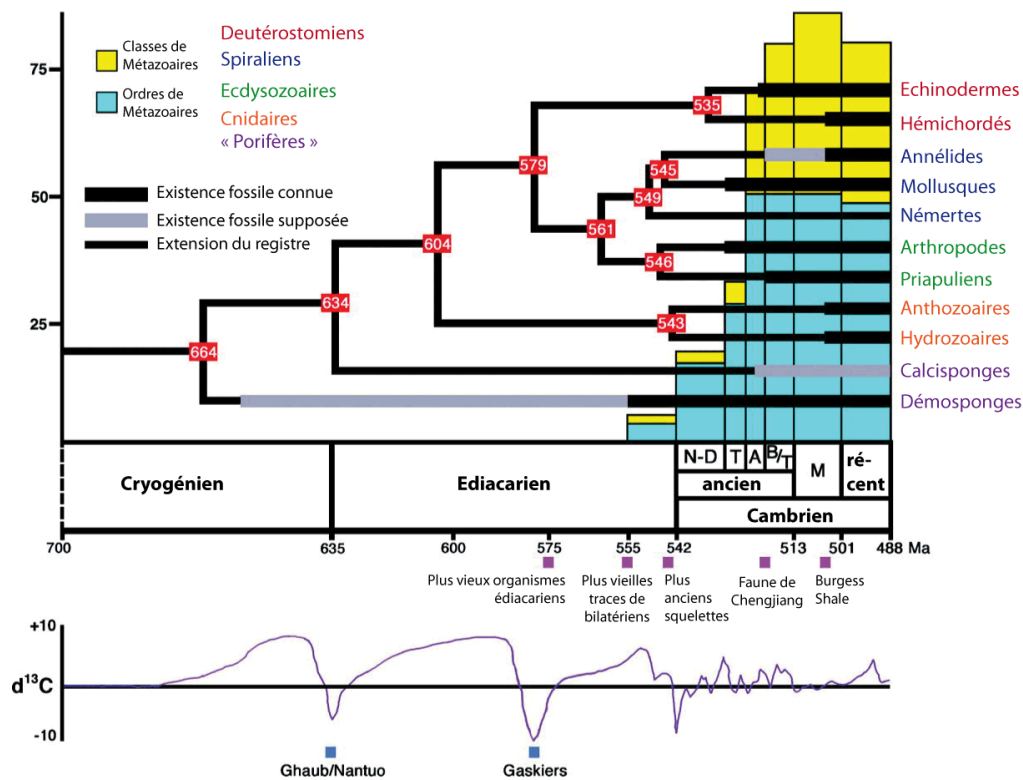


Figure 150 : Evolution animale dans son contexte géologique à la transition Néoprotérozoïque-Cambrien. Les nœuds de l'arbre sont placés aux âges estimés par la technique de l'horloge moléculaire (Peterson et al., 2004) ; Courbe isotopique du carbone (Knoll, 2000) ; Arbre phylogénétique adapté de Peterson et al. (2005) (<http://planet-terre.ens-lyon.fr/article/fossiles-pluricellulaires.xml>).

2009) (Figure 151). Les fossiles de l'Édiacarien sont maintenant catégorisés en trois ensembles, chacun dénommé d'après le ou les gisements sur lesquels ils sont le mieux identifiables. Ces assemblages se distinguent par leur composition, leur âge et par l'environnement de dépôt des sites (McCall, 2006; Xiao et Laflamme, 2009) :

- assemblage Avalon (575-560 Ma) (Terre-Neuve et d'Angleterre). Aucun des organismes fossiles ne possède un squelette dans cet assemblage qui semble être déposé dans un milieu d'eau profonde ;
- assemblage mer Blanche (560-550 Ma). Défini à partir des sites des bords de la mer Blanche (Nord de la Russie) et d'Ediacara (Australie), il représente des milieux de plate-forme soumise aux vagues de tempête ;
- assemblage Nama (550-541 Ma), représenté par les sites de la formation Nama, en Namibie. Il correspond à des milieux agités peu profonds. Les roches fossilifères sont des calcaires. L'assemblage comprend principalement des fossiles des terriers

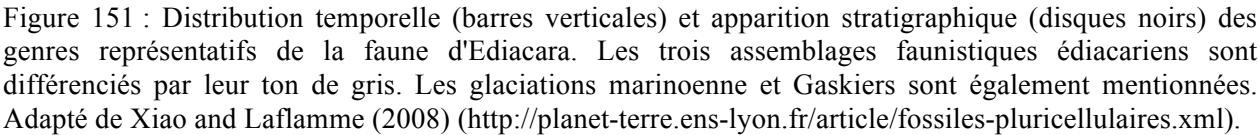
d'organismes bilatéraux et les premières formes connues de métazoaires à squelette calcifiés.

Que s'est-il passé lors de la transition Précambrien-Cambrien ? A-t-on assisté à une révolution écologique ou génétique ? (Marshall et Valentine, 2010). Ou bien, simplement à une faible fossilisation durant le Précambrien ? Cette irruption d'anatomies entièrement nouvelles, qui préfigurent déjà les grands groupes d'animaux actuels, s'avère difficilement explicable. Plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer cette subite diversification évolutive :

- l'accroissement du niveau de l'oxygène. Cependant, des études récentes montrent que l'eau de mer était déjà oxygénée il y a 2100 Ma, et que des formes multicellulaires s'y développaient (El Albani et al., 2010) ;
- une glaciation globale (« *Snowball Earth* ») qui aurait conduit à une extinction de masse puis une grande diversification biologique à la fin de la glaciation (Hoffman, 1998). Cette hypothèse de glaciation est confortée par le fait que la signature isotopique du carbone $\delta^{13}\text{C}$ a fortement oscillé, mettant en évidence des changements dans les chaînes trophiques (Hoffman, 1998) ;
- le développement des gènes HOX (Marshall and Valentine, 2010), impliqués dans le développement embryonnaire et la spécialisation fonctionnelle des cellules ;
- une extinction de masse à la fin de l'Édicarien. Les extinctions de masse sont souvent suivies par des radiations évolutives lorsque les groupes survivants occupent les niches écologiques laissées vacantes par les organismes disparus (Droser and Finnegan, 2003) ;
- l'évolution de l'œil et la course aux fonctions de défense et de prédation (Marshall, 2006; McCall, 2006).

Au cours de cette étude, la composition isotopique du bore de 35 échantillons de roche calcaire provenant de la séquence stratigraphique de Nama a été mesurée dans le but de détecter des potentiels changements de pH qui auraient pu jouer un rôle important dans les événements évolutifs de la transition Protérozoïque-Cambrien, et dans le but de mieux comprendre l'environnement marin pendant cette période (551,71 Ma à 543,49 Ma). Cette étude fera l'objet d'un article en cours de préparation²².

²² Ries, Justin ; Gonzalez-Roubaud, Cécile ; Douville, Eric ; Montagna, Paolo : Ocean pH on the eve of the Cambrian radiation. *En cours*



4.4.2 L'assemblage stratigraphique de Nama, Namibie

La séquence de Nama dans le sud de la Namibie est une des séquences calcaires du Protérozoïque terminale la plus continue et la mieux préservée dans le monde. Les unités des carbonates étudiés ont été déposées entre ca. 553 et 543 Ma dans le bassin du Craton de Kalahari (Grotzinger and Miller, 2008) (Figure 152). Ces unités ont été déposées dans un environnement côtier allant de la partie supérieure du rivage à la partie inférieure en dessous de la hauteur des vagues à marée basse, en passant par les zones intertidales, et comprend des calcisiltites, des calcarénites, des interstratifications hétérolithiques, des calcaires granuleux ou grainstones et des microbialites (Grotzinger and Miller, 2008; Saylor et al., 1995). La présence de faibles dépressions dans les grainstones, de dépôts de fragments de mudstones et argiles et de surfaces

érosées par les vagues indique que ces unités étaient continuellement remodelées par l'activité orageuse (Dibenedetto and Grotzinger, 2005) (Figure 152).

La séquence de Nama est formée par les sous-séquences de Kuibis et Schwarzarand, recouvertes de molasse alluviale provenant de la proximité du rivage (sous-séquence Fish River). A proximité des axes des sous-séquences, l'épaisseur du calcaire est de 2 à 3 km, mais plus on s'éloigne vers l'extérieur du Craton, plus l'épaisseur diminue, atteignant une épaisseur de 1 km vers l'Arc d'Osis (Germes, 1995) (Figures 152 et 153).

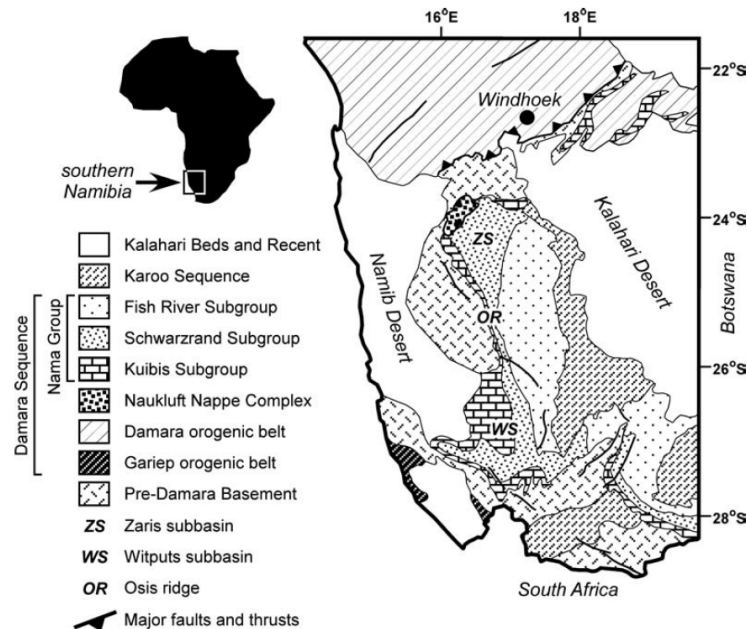


Figure 152 : Carte géologique de Namibie montrant la distribution des principaux éléments tectoniques et incluant la séquence stratigraphique de Nama (Grotzinger et al., 2005).

L'âge a été contraint par la datation U-Pb sur zircons sur plusieurs unités de la séquence Nama (Grotzinger et al., 1995) (Figure 153). La datation U-Pb permet de dater des matériaux dont l'âge est compris entre 1 et 4,5 Ma, avec une précision de 1 %. Cette datation est basée sur la chaîne de désintégration radioactive de l' ^{238}U en ^{206}Pb , avec une demi-vie de 4,47 Ma et de la chaîne de désintégration de l'actinium entre l' ^{235}U vers le ^{207}Pb , avec une demi-vie de 704 millions d'années. Dans le nord du bassin de Nama, une couche de cendres a été datée à 548,9 Ma au milieu de la sous-séquence Kuibis (Grotzinger et al., 1995). Dans le sud du bassin, la séquence de Schwarzarand qui la recouvre, contient des couches de cendres qui datent, en ordre ascendant, de 545,1 Ma, 543,3 Ma et 539,4 Ma (Grotzinger et al., 1995). La limite Précambrien-

Cambrien a été définie en Namibie à 543,3 Ma et 539,4 Ma, bien que à l'échelle globale la limite entre ces deux périodes soit plutôt de l'ordre de 543-542 Ma (Grotzinger et al., 1995).

Les 35 roches calcaires étudiées ont déjà fait l'étude de la composition isotopique en soufre des pyrites incluses dans les échantillons (Figure 153). Ainsi, cette étude a mis en évidence la présence de grandes quantités de Fe (II) dissout et une faible concentration en oxygène pendant la période 551,71 Ma à 543,49 Ma, c'est-à-dire des dizaines de millions d'années après l'origine des métazoaires, mais avant l'initiation de l'explosion biologique cambrienne (Ries et al., 2009).

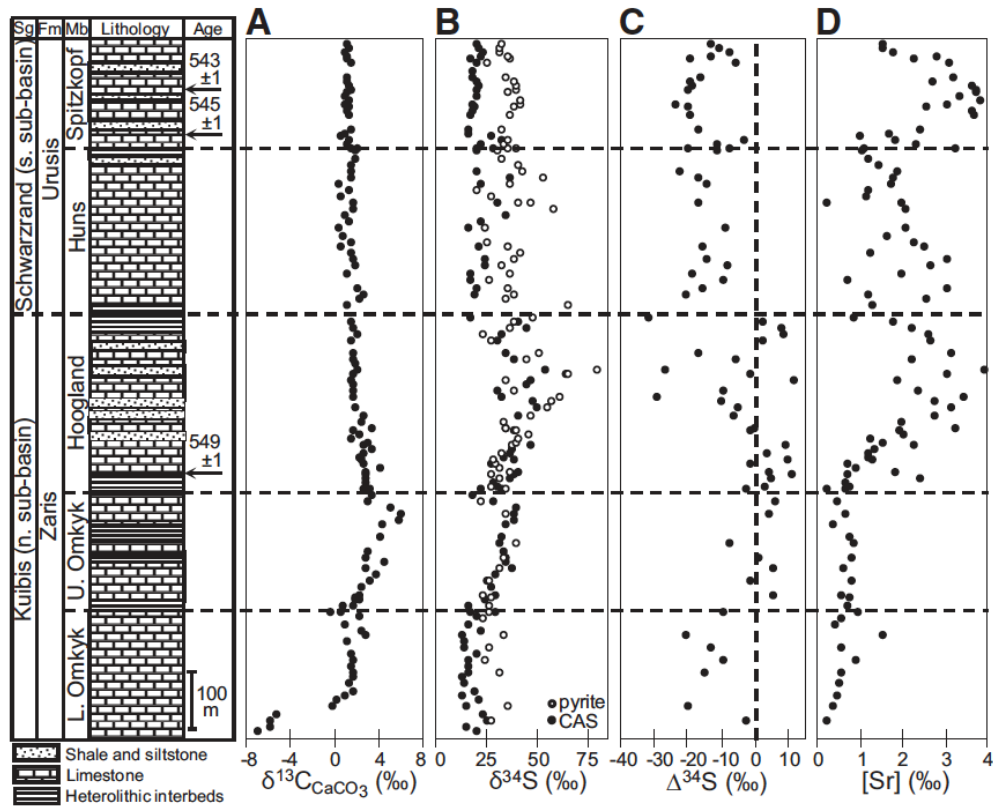


Figure 153 : Composition stratigraphique de la séquence de Nama, avec les deux sous-séquences de Kuibis et Schwarzrand. Les compositions isotopiques de carbone et du soufre sont aussi représentées, ainsi que la concentration de strontium qui est un marqueur d'altération diagenétique (Ries et al., 2009).

4.4.3 Protocole analytique

Les échantillons ont été mis en poudre et dissouts dans environ 8 ml d'acide nitrique HNO_3 1N ultra-pur. Les solutions ont été centrifugées 3 fois à 3500 rpm pendant 5 min dans le

but d'éliminer au maximum le matériel non dissout et le surnageant de chaque échantillon a été placé dans les tubes 50 ml en polypropylène (*Falcon*®) propres. Une fraction de cette solution a été utilisée pour la mesure des rapports de concentrations élémentaires par ICP-QMS au LSCE (Bourdin et al., 2011; Coadic et al., 2013; Montagna et al., 2014.). La moyenne des quantités de bore analysées est de $282,22 \pm 14,11$ ng de bore. Les concentrations varient entre 760 ng de bore et 83 ng de bore. Les isotopes du bore ont été extraits par le protocole *batch* adapté pour 83 ng. La mesure des isotopes du bore a été réalisée sur le Neptune au LSCE, avec des répétitions de chaque échantillon de $n = 2$ à $n = 4$. Les valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ sont reportées au standard NIST NBS 951. La valeur moyenne de ce standard est de $-0,00013 \pm 0,54$ ‰ (2σ , $n = 190$) et pour le standard NASS2, $39,57 \pm 0,52$ ‰ (2σ , $n = 21$). Ainsi, l'incertitude analytique pour l'ensemble des échantillons est définie à $\pm 0,52$ ‰, ce qui correspond à 0,03 unités de pH. L'erreur la plus importante provient de l'incertitude de la composition isotopique de l'eau de mer. Paris et al. (2010a) estime la valeur la composition isotopique du bore de l'eau de mer à $25 \pm 1,5$ ‰ il y a 380 Ma. L'incertitude de cette valeur correspond à une incertitude de 0,1 unités de pH sur le pH de l'eau de mer reconstitué. La propagation de cette erreur avec l'erreur analytique conduit à une incertitude globale de 0,13 unités de pH.

Pour les isotopes stables du carbone et de l'oxygène, environ 1 g de CaCO_3 ont été prélevés avec une perceuse à mèche fine des lames de calcaire pure disponibles pour chaque échantillon. Les valeurs $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ ont été mesurées à la Woods Hole Oceanographic Institution (Etats-Unis) par la méthode décrite dans la littérature (Ostermann et Curry, 2000).

4.4.4 Influence diagénétique des échantillons

La séquence stratigraphique de Nama est une des séquences les mieux préservées au monde (Narbonne et al., 1994). La qualité de préservation de la séquence Nama est mise en évidence par (Ries et al., 2009) :

- les valeurs basses de $\delta^{18}\text{O}$: environ 87 % des échantillons possèdent une valeur supérieure à -10 ‰ ;
- des rapports Mn/Sr faibles : 99 % des échantillons sont caractérisés par un rapport inférieur à 2 ;
- des concentrations de Sr très élevées : les variations de Sr sont comprises entre 115 et 3940 ppm, avec une moyenne de 1805 ± 176 ppm (\pm SE, erreur standard). Environ 40 % des échantillons possèdent une concentration supérieure à 2000 ppm.

Il n'existe pas de corrélation entre les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{11}\text{B}$ ($r^2 = 0,02$, $n = 35$, $p = 0,9$) ni entre celles $\delta^{18}\text{O}$ et Mn/Sr ($r^2 = 0,18$, $n = 34$, $p = 0,3$). Ainsi, les échantillons les mieux préservés et caractérisés par un rapport Mn/Sr faible sont les échantillons de faible valeur en $\delta^{11}\text{B}$. Tous les échantillons ont été analysés par Diffraction de Rayons X (DRX) et le contenu en CaCO_3 est compris entre 91,9 et 100 %. Un seul échantillon, le H6 est caractérisé par 75,4 % de CaCO_3 . La barre d'erreur de cet échantillon a été augmentée à 0,8 ‰.

4.4.5 Reconstitution du pH de l'eau de mer

La composition isotopique du bore des 35 échantillons calcaires de Nama est comprise entre 0,5 to 10,8 ‰, en accord avec l'évolution prédite par la composition isotopique du bore des dolomites (-6,2 à 2,7 ‰) provenant du Néoprotérozoïque (Kasemann et al., 2001, 2005) et celle des carbonates modernes ~ 25 ‰ (Paris et al., 2010b) (Figure 154).

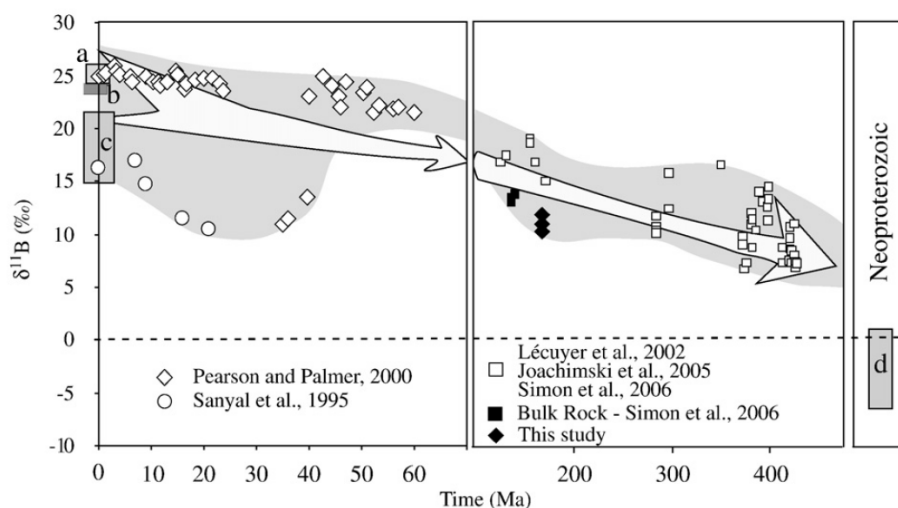


Figure 154 : Comparaison des données de la composition isotopique du bore $\delta^{11}\text{B}$ (‰) de différents types de carbonates publiées dans la littérature (Paris et al., 2010). a : aragonite de coraux (Hemming and Hanson, 1992, Gaillardet and Allègre, 1995, Lécuyer et al., 2001) ; b : carbonates calcitiques de foraminifères planctoniques (Vengosh et al., 1991a) ; c : carbonates calcitiques de foraminifères planctoniques (Spivack et al., 1993), carbonates calcitiques de foraminifères benthiques (Hönisch et al., 2008) ; calcite de brachiopodes (Lécuyer et al., 2001) et sédiments calcaires (Lécuyer et al., 2002) ; d : dolomites (Kasemann et al., 2005).

En considérant la température de l'eau de mer constante à 25°C, une salinité 35, une profondeur de 10 m, le coefficient de fractionnement isotopique $\alpha_{\text{B3-B4}} = 1,0272 \pm 0,0006$

(Klochko et al., 2006) et la composition isotopique de l'eau de mer de 25 ‰ (Paris et al., 2010a), les valeurs de pH reconstituées pour l'eau de mer à partir de la séquence Nama sont comprises entre 7,6 et 8,6 et montrent des grandes oscillations entre 0,6 et 1,0 unités de pH sur des échelles de temps relativement courtes (0,2 à 1 Ma) entre 552 et 545 Ma (Ries et al., 2012) (Figure 155). Après 545 Ma jusqu'à 543 Ma, avant le début de l'explosion de diversité biologique cambrienne, le pH s'est stabilisé à environ 8,1 unités de pH (Ries et al., 2012).

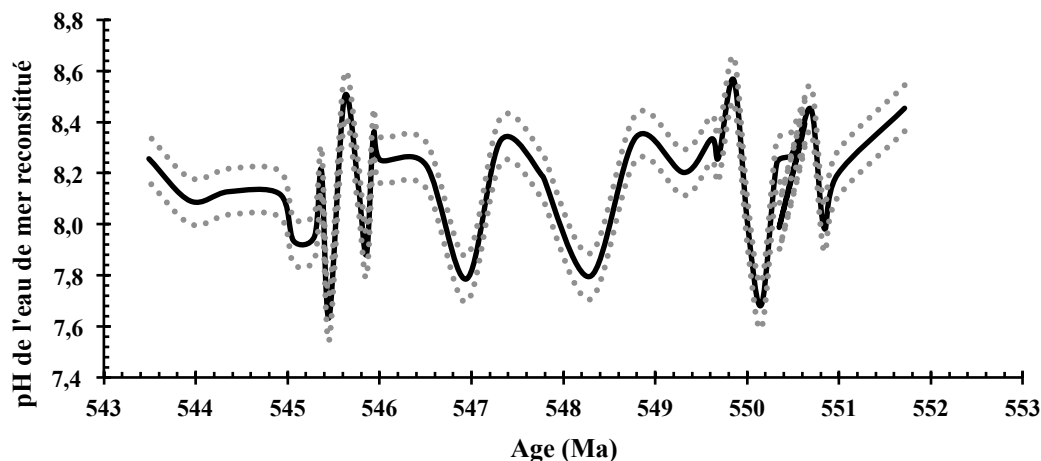


Figure 155 : Variabilité temporelle du pH de l'eau de mer reconstitué à partir de la composition isotopique du bore dans des calcaires provenant de la séquence stratigraphique de Nama, en Namibie. Le pH a été reconstitué en utilisant une température, une salinité et une profondeur constantes de 25°C, 35 et 10 m, respectivement. La valeur de la composition isotopique du bore de l'eau de mer utilisée est $\delta^{11}\text{B} = 25\text{‰}$ (Paris et al., 2010). Le coefficient de fractionnement isotopique employé est $\alpha_{\text{B3-B4}} = 1,027$ (Klochko et al., 2006). L'erreur associée aux valeurs de pH de l'eau de mer reconstituées est de $\pm 0,13$ unités de pH. Cette incertitude est le résultat de la propagation d'erreur sur la composition isotopique de bore, la température, la salinité et la profondeur de l'eau de mer et l'erreur analytique.

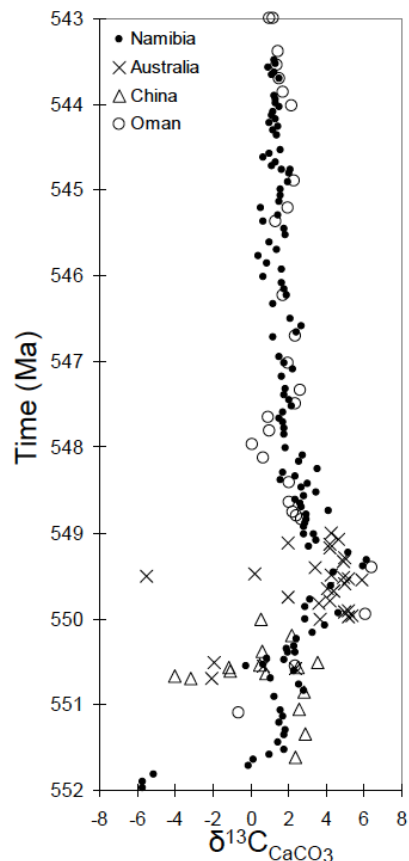
L'accord de l'enregistrement de $\delta^{13}\text{C}$ du CaCO_3 avec celui d'autres formations sédimentaires de l'Edicarien indique que la séquence stratigraphique Nama est représentative de l'océan global (Ries et al., 2009) (Figure 156). Cette variabilité du pH est très similaire à la reconstitution du pH effectué sur la formation sédimentaire Dengying (en particulier sur la séquence Gaojiashan), appartenant à la période de l'Edicarien, dans le sud de la Chine (Ohnemüller et al., 2013). Dans cette étude, le pH de l'eau de mer a été calculé de la même manière que pour les échantillons de Nama (P. Montagna, communication personnelle). Une diminution d'environ 1,5 unités de pH est observée pendant la période 551-542 Ma dans la séquence Dengying (Ohnemüller et al., 2013). Cette diminution est plus élevée que dans le cas des échantillons de Nama, mais les données de $\delta^{13}\text{C}$ de la formation sédimentaire Dengying

semblent indiquer que la limite Précambrien-Cambrien est enregistrée dans la partie supérieure de la séquence Gaojiashan alors que les sédiments déposés dessus appartiendraient à la période cambrienne précoce (Ohnemüller et al., 2013).

La reconstitution du pH de l'eau de mer nécessite la connaissance de la composition isotopique de l'eau de mer au moment de la précipitation du carbonate de calcium. L'évolution de la valeur $\delta^{11}\text{B}_{\text{EDM}}$ au cours du temps a été déterminée à partir de l'étude de la composition isotopique du bore des inclusions liquides dans les halites précipitées à différentes périodes de temps (Paris et al., 2010a). Les échantillons de halites analysés proviennent de la mer Méditerranée pendant la période Messénienne (5,5 Ma), de Pologne pendant le Miocène (15 Ma), de France pendant la transition Eocène-Oligocène (35 Ma), d'Espagne pendant le Priabonien (37 Ma) et du Canada et pendant la période du Dévonien (380 Ma) (Paris et al., 2010a). La valeur de la composition isotopique de l'eau de mer à 380 Ma est de $25 \pm 1,5 \text{ ‰}$ (Paris et al., 2010a). Cette valeur est la seule valeur disponible dans la littérature et donc, la plus représentative pour les échantillons étudiés. Elle a alors été utilisée dans le calcul du pH de l'eau de mer à partir de la composition isotopique du bore dans les échantillons de Nama. Cela entraîne l'hypothèse que la composition isotopique de l'eau de mer est restée constante entre 550 et 380 Ma.

Figure 156 : Enregistrements du $\delta^{13}\text{C}$ dans le CaCO_3 de différentes séquences sédimentaires Néoprotérozoïques : Chine, Australie, Oman et Namibie. L'accord entre l'enregistrement du $\delta^{13}\text{C}$ de la séquence Nama et celui des formations contemporaines dans d'autres continents suggère que la séquence Nama est bien préservée et a été déposée dans un bassin connecté à l'océan global. Les âges de la séquence de Nama ont été déterminés par la datation U-Pb (Grotzinger et al., 2005) en considérant un taux de sédimentation constant entre les couches sédimentaires. Les âges des autres séquences sédimentaires ont été estimés avec des méthodes similaires (Ries et al., 2009).

La reconstitution du pH par les isotopes du bore est aussi dépendante de la température. La température est prise en compte par la constante de la réaction d'équilibre pK_B entre les espèces d'acide borique (B_3) et d'anion borate (B_4) en solution. L'effet de la température de $\pm 5^\circ\text{C}$ ne montre pas d'effet majeur sur la variabilité du pH de l'eau de mer, mais plutôt sur les valeurs



absolues du pH obtenues (Figure 157). Par ailleurs, la propagation d'erreur sur la composition isotopique de bore, la température, la salinité et la profondeur de l'eau de mer et l'erreur analytique estime l'incertitude sur le pH reconstitué de $\pm 0,13$ unités de pH. Cependant, le calcul des incertitudes associées à l'estimation de ces pH de l'eau de mer il y a 550 Ma devra être réalisé afin de tenir compte de l'erreur globale de la reconstitution, dont l'effet potentiel de diagenèse et contamination par argiles sur certains échantillons (Paris et al., 2010a).

Les valeurs $\delta^{11}\text{B}$ et $\delta^{13}\text{C}$ ne sont pas corrélées dans ces roches calcaires, ce qui indique que les oscillations de pH sur des échelles de temps inférieures à 1 Ma ne sont pas causées par des perturbations du cycle du carbone (Ries et al., 2012). Un artefact de changements de la composition isotopique $\delta^{11}\text{B}$ de l'eau de mer est peu probable si le temps de résidence du bore dans l'océan est de 11-17 Ma (Lemarchand et al., 2002). Les causes de ces fortes oscillations de pH qui ont eu lieu avant l'explosion cambrienne de la diversité biologique sont actuellement en cours d'étude (J. Ries, communication personnelle).

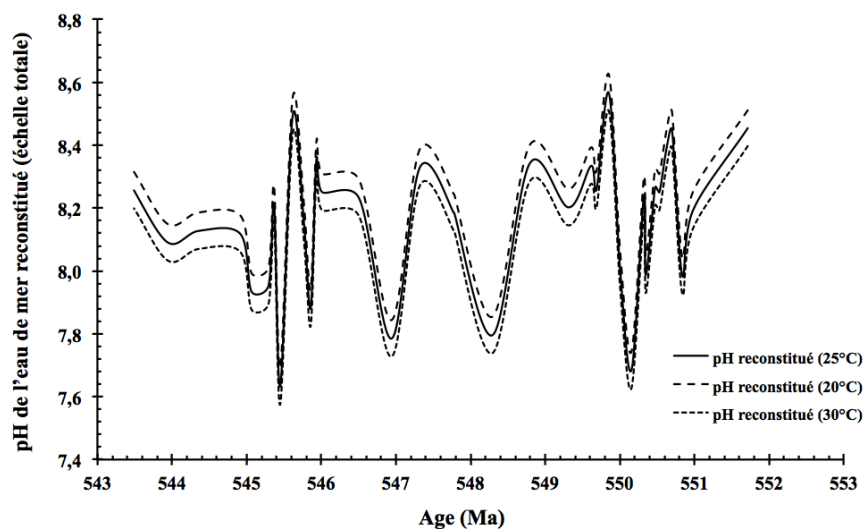


Figure 157 : Effet de la température sur la variabilité du pH de l'eau de mer reconstituée à partir de la composition isotopique du bore dans des roches calcaires provenant de la séquence stratigraphique de Nama, en Namibie. Le pH a été reconstitué en utilisant une température, une salinité et une profondeur constantes de 25°C, 35 et 10 m, respectivement. La valeur de la composition isotopique du bore de l'eau de mer utilisée est $\delta^{11}\text{B} = 25 \text{ ‰}$ (Paris et al., 2010a). Le coefficient de fractionnement isotopique employé est $\alpha_{\text{B3-B4}} = 1,027$ (Klochko et al., 2006).



5 Conclusion et perspectives

Mon travail de thèse propose une première application de la méthode de reconstitution du pH de l'eau de mer à l'aide des isotopes du bore sur des coraux profonds, pour laquelle un effort particulier a été porté sur la quantification et l'amélioration de la précision des reconstitutions paléocéanographiques. Cela a été possible grâce à des échantillons de qualité et représentatifs d'environnements où des changements significatifs de pH ont eu lieu, notamment, des échantillons de culture (C. Maier, Laboratoire Océanographique de Villefranche, France), deux colonies coralliennes prélevées en mer de Norvège (J. Hall-Spencer, Université de Plymouth, Angleterre), des échantillons de Méditerranée (P. Montagna, CNR-ISMAR) et des roches calcaires de Nama (Namibie) (J. Ries, Université de Caroline du Sud, Etats-Unis).

La reconstitution du pH de l'eau de mer à partir des isotopes du bore dans les coraux profonds nécessite de reconstruire la variabilité de la température et/ou de la salinité. Alors que le rapport élémentaire Li/Mg dans les coraux aragonitiques est un traceur géochimique de la température prometteur, le manque d'un traceur géochimique spécifique à la salinité ou alors de l'alcalinité totale de l'eau de mer reste un facteur limitant des reconstitutions précises du pH ou plus largement celles du cycle de carbone dans l'océan. L'analyse géochimique des coraux profonds et des eaux de mer réalisée ici montre que l'incertitude de la reconstitution du pH associée à la valeur de la composition isotopique du bore dans l'eau de mer, n'est que du deuxième ordre. Pour des échantillons très anciens tels que ceux du précambrien, des hypothèses sur la valeur $\delta^{11}\text{B}$ de l'eau de mer de même que sur les conditions de température ou de salinité de l'océan qui régnaient à cette période restent nécessaires.

Les échantillons de culture nous ont permis de définir une calibration expérimentale pour deux espèces *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* et de l'appliquer à des colonies vivantes de ces deux espèces pour obtenir une série temporelle et continue de pH, avec une résolution annuelle ou biannuelle. La composition isotopique du bore, du carbone et de l'oxygène et les concentrations élémentaires d'uranium, magnésium et lithium sont fortement influencées par un effet vital qui serait induit en partie par la présence de microstructures (COC et fibres) dans le squelette corallien. Ces microstructures se forment selon des modes de précipitation différents et possèdent donc des signatures isotopiques différentes. Dans cette thèse, nous proposons une correction de cet effet vital.

La courbe de calibration permet de reconstituer la pente de la série temporelle du pH de l'eau de mer et, pour le cas de *Lophelia pertusa* permet de reconstituer les valeurs absolues, ce qui démontre l'importance d'associer une calibration à une espèce. Cependant, la grande amplitude des compositions isotopiques du bore mesurées pour un pH de l'eau donné (et aussi au sein d'une même colonie) souligne l'importance de l'effet vital sur le signal des isotopes du bore

des carbonates biogéniques, à l'échelle de chaque polype et même de chaque portion de polype. Les deux techniques de reconstitution du pH de Hönisch et al. (2007) et Trotter et al. (2011), disponibles dans la littérature, permettent d'obtenir des reconstitutions du pH de l'eau de mer similaires. Ces méthodes prennent en compte le même effet vital lors du calcul du pH. Le pH reconstitué est en accord avec la littérature et, dans le cas des colonies de la mer de Norvège, comparable aux prévisions qui ont été faites précédemment par modélisation.

Les résultats de la reconstitution du pH de l'eau de mer de Norvège remettent en question l'hypothèse des calibrations universelles pour chacune des espèces coralliennes et le poids attribué à ces calibrations expérimentales. Le fait que les deux méthodes permettent d'obtenir des valeurs de pH similaires indique que ces méthodes se basent sur des hypothèses de départ peu différentes. L'effet vital sur la mesure des variations $\delta^{11}\text{B}$, qui se révèlent être celles du pH du milieu interne à l'organisme, est la plus forte composante du signal des isotopes du bore du squelette corallien, qui peut même arriver à masquer complètement le signal de pH de l'eau de mer. Il s'agit ainsi de la source d'incertitude essentielle lors de la reconstitution du pH. L'effet vital est une grande boîte noire dont une partie commence à être dévoilée. Seules, une meilleure compréhension des causes de l'effet vital et de son influence sur le signal isotopique du bore permettra d'améliorer notre interprétation des traceurs géochimiques et ainsi obtenir une meilleure précision des valeurs de pH reconstituées. Ce travail doit permettre de faire le lien entre les mécanismes impliqués à l'échelle micrométrique et macrométrique, c'est-à-dire des études sur le lien entre l'abondance relative entre COC et fibres et la croissance du polype. Cela nous permettra d'avoir une vision précise de l'influence de la biologie sur les mécanismes de fractionnement isotopique qui ont lieu lors de la formation du squelette corallien. Une meilleure compréhension des capacités de résilience des coraux en fonction des conditions de pH, salinité, nourriture, température et, dans le cas des coraux tropicaux, lumière auxquelles les colonies ou les individus solitaires sont soumis, sera sans doute possible à moyen terme avec une meilleure connaissance du génome des coraux.

Les travaux futurs devront se focaliser sur l'estimation des quantités relatives des différents cristaux déposés suivant un mécanisme particulier de dépôt et sur les conditions chimiques qui règnent sur le site de calcification qui imposent ces types de dépôt.

Un lien entre la porosité du corail et la composition isotopique du squelette de coraux symbiotiques tropicaux semble exister. Ceci confirme que $\delta^{11}\text{B}$ des coraux n'est pas homogène à macro-échelle mais est fortement influencé par la morphologie du squelette et son organisation microstructurale. Cependant, il s'est avéré que la résolution des techniques testées, dans le cas de polypes de grande taille de *Madrepora oculata* et de *Lophelia pertusa* prélevés pendant la

mission BOBECO, ne m'ont pas permis de mettre en évidence de variation de densité. Il est donc nécessaire d'utiliser des outils à rayons X à haute énergie. Une tomographie à haute résolution, à l'échelle nanométrique (30 nm à 1 µm) est envisageable à brève échéance grâce à la ligne de lumière Nanoscopium du synchrotron SOLEIL spécialement dédiée à ce type de mesures. Les différences spécifiques des signatures isotopiques, entre les espèces de coraux regroupées essentiellement sur des critères morphologiques pourraient apparaître logiques. Ainsi, des mesures de densité effectuées sur les coraux de culture, seraient susceptibles d'expliquer l'absence de variation de l'isotopie du bore à différents pH.

Au cours des dernières années, les traceurs environnementaux habituellement utilisés en paléoclimatologie sur des échantillons à l'échelle macrométrique. La composition isotopique du carbone, oxygène et bore et les concentrations élémentaires du lithium, magnésium, uranium, strontium du carbonate biogénique, analysés à l'échelle microscopique, se révèlent être des indicateurs du mode de précipitation des nano et micro cristaux. C'est ainsi que le mécanisme de fractionnement isotopique des deux types de cristaux identifiés dans le squelette du corail a pu être suggéré. Ces mécanismes pourraient être liés à la formation de Carbonate de Calcium Amorphe (ACC, « *Amorphous Calcium Carbonate* ») lors de l'initiation de dépôt du squelette (e.g. Blamart et al., 2007 ; Rollion-Bard et al., 2010). Ainsi, le magnésium aurait un rôle important dans le processus de biominéralisation par exemple en participant à la stabilisation de l'ACC et/ou à la détermination de la morphologie de cristaux d'aragonite (Loste et al., 2003).

Le mode d'incorporation du bore dans le squelette corallien fait actuellement l'objet de débats. En effet, la méthode de reconstitution du pH de l'eau de mer dépend de l'hypothèse suivante : l'anion borate est exclusivement incorporé dans le squelette carbonaté des coraux (e.g. Hemming et Hanson, 1992 ; Hönisch et al., 2007 ; Trotter et al., 2011). Or, des études récentes montrent la présence d'acide borique dans certaines espèces de coraux tropicaux et profonds ce qui soulève des questions sur le mode d'incorporation du bore (Klochko et al., 2009 ; Rollion-Bard et al., 2011 ; Xiao et al., 2013). Des expériences utilisant la résonance magnétique nucléaire qui étudient la spéciation du bore dans le carbonate corallien de *Porites* et *Lophelia pertusa* ont permis de déterminer cette incorporation et son ampleur (Klochko et al., 2009 ; Rollion-Bard et al., 2011 ; Xiao et al., 2013). Une telle mesure, pourrait être appliquée plus fréquemment sur plusieurs espèces.

D'autres outils d'imagerie que ceux cités plus haut, comme l'imagerie par diffraction de neutrons permettrait d'obtenir des informations sur la localisation et la répartition du ^{11}B dans les polypes de coraux profonds et mieux comprendre son mode d'incorporation et sa distribution spatiale. En effet, la forte absorption de neutrons, émis par un réacteur nucléaire, par un matériel

contenant du ^{10}B est visualisée par une absence de propagation des neutrons. Cette technique permet de détecter des différences de diffraction entre isotopes et est particulièrement adaptée pour les atomes légers comme H ou Li. Des lignes de lumière de SOLEIL comme la ligne DIFFABS avec les analyses $\mu\text{-XRF}$ pour cartographier le Ca et le Sr et $\mu\text{-XAS}$ pour étudier la nature de la coordination entre les différents éléments et la matière organique.

L'amélioration de la précision de ces reconstitutions s'inscrit dans le contexte actuel de réchauffement climatique et d'acidification des océans en raison de l'émission croissante de CO_2 d'origine anthropique. La reconstitution de la variabilité du pH des environnements marins du passé récent et plus lointain est cruciale pour séparer la part relative de l'évolution naturelle de celle d'origine anthropique maillon indispensable à l'estimation des variations futures. Des changements du pH de l'eau de mer pourraient avoir des conséquences catastrophiques sur les écosystèmes marins, connaissant le rôle critique joué par le pH dans la médiation des réactions physiologiques. Néanmoins, la réaction au changement de pH sur l'écosystème ne se réduit pas aux effets sur les squelettes carbonatés, mais dépend aussi des mécanismes de régulation du pH et de la capacité d'adaptation spécifique à chaque organisme ainsi que de l'interaction entre les diverses composantes de l'écosystème. Dans cette étude nous montrons que *Lophelia pertusa* et *Madrepora oculata* ont une capacité de résilience à la diminution de pH au moins jusqu'à 7,6. Jusqu'à présent, les résultats indiquent que les impacts seront plus variés qu'ils n'avaient été prévus, certaines espèces étant plus vulnérables tandis que d'autres réussissent à s'adapter et à proliférer (Rodolfo-Metalpa et al., 2011).

Il est probable que l'acidification des océans aura une influence sur la dynamique biogéochimique du carbonate de calcium, du carbone organique, du nitrate et du phosphore océaniques, ainsi que sur la spéciation des métaux traces, des éléments traces et de la matière organique dissoute dans l'eau de mer et en conséquence sur la structure et l'équilibre des écosystèmes marins. 70 % des écosystèmes de coraux profonds pourraient se retrouver dans des conditions corrosives avant la fin du siècle, et certains pourraient être en situation de sous-saturation d'aragonite dès 2020. Le taux de diminution de la saturation de l'aragonite sur les échantillons *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* en mer de Norvège prédisent que les eaux du Røst Reef seront sous-saturées à partir de 2060. La vulnérabilité des récifs coralliens profonds comme celui du Røst Reef, qui abritent une grande diversité biologique peut entraîner des conséquences écologiques importantes. De plus, la hausse de température et les changements de salinité liés à l'augmentation de la concentration de CO_2 dans les océans de la planète pourraient modifier la circulation océanique et donc la disponibilité de nourriture pour les coraux, leur physiologie et leur biologie, menaçant la survie de cet écosystème.



6 Bibliographie

Adkins, J. F. (1998). Deep-Sea Coral Evidence for Rapid Change in Ventilation of the Deep North Atlantic 15,400 Years Ago. *Science* 280, 725–728.

Adkins, J. F., Boyle, E. A., Curry, W.B. and Lutringer, A. (2003). Stable isotopes in deep-sea corals and a new mechanism for “vital effects”. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 1129–1143.

Adkins, J.F., Henderson, G. M., Wang, S-L., O’Shea, S. and Mokadem, F. (2004). Growth rates of the deep-sea scleractinia *Desmophyllum cristagalli* and *Enallopsammia rostrata*. *Earth Planet. Sci. Lett.* 227, 481–490.

Aggarwal, J. K., Palmer, M. R., Bullen, T. D., Arnórsson, S. and Ragnarsdóttir, K. V. (2000). The boron isotope systematics of Icelandic geothermal waters: 1. Meteoric water charged systems. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 64, 4, 579–585.

Aggarwal, J. K., Sheppard, D., Mezger, K. and Pernicka, E. (2003). Precise and accurate determination of boron isotope ratios by multiple collector ICP-MS: origin of boron in the Ngawha geothermal system, New Zealand. *Chem. Geol.* 199, 3-4, 331-342.

Aggarwal, J.K., Mezger, K., Pernicka, E. And Meixner, A. (2004). The effect of instrumental mass bias on $\delta^{11}\text{B}$ measurements: a comparison between thermal ionisation mass spectrometry and multiple-collector ICP-MS. *Int. J. Mass Spectrom.* 232, 259–263.

Aggarwal, J. K., Böhm, F., Foster, G. L., Halas, S., Hönlisch, B., Jiang, S-Y., Kosler, J., Liba, A., Rodushkin, I., Sheehan, T., Shen, J. J-S., Tonarini, S., Xie, Q. et al. (2009). How well do non-traditional stable isotope results compare between different laboratories: results from the interlaboratory comparison of boron isotope measurements. *J. Anal. At. Spectrom.*, 24, 825-831.

Aksenov, Y., Bacon, S., Coward, A. C. and Nurser, A. J. G. (2010). The North Atlantic inflow to the Arctic Ocean: High-resolution model study. *J. Mar. Syst.* 79, 1–22.

Al-Ammar, A., Gupta, R. J. and Barnes, R. M. (2000). Elimination of boron memory effect in inductively coupled plasma-mass spectrometry by ammonia gas injection into the spray chamber during analysis. *Spectrochim. Acta B* 55, 629–635.

Al-Horani F. A., Al-Moghrabi S. M. and de Beer D. (2003). The mechanism of calcification and its relation to photosynthesis and respiration in the scleractinian coral *Galaxea fascicularis*. *Mar. Biol.* 142 (3), 419–426.

Allemand, D., Ferrier-Pagès, C., Furla, P., Houlbrèque, F., Puverel, S., Reynaud, S., Tambutté, É., Tambutté, S. and Zoccola, D. (2004). Biomineralisation in reef-building corals: from molecular mechanisms to environmental control. *Comptes Rendus Palevol.* 3, 453–467.

Allison, N., Finch, A. A. and EIMF (2010). $\delta^{11}\text{B}$, Sr, Mg and B in a modern *Porites* coral: the relationship between calcification site pH and skeletal chemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol 74 (6), pp. 1790-1800.

Anagnostou, E., Sherrell, R. M., Gagnon, A., LaVigne, M., Field, M. P. and McDonough, W. F. (2011). Seawater nutrient and carbonate ion concentrations recorded as P/Ca, Ba/Ca, and U/Ca in the deep-sea coral *Desmophyllum dianthus*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 2529–2543.

Anagnostou, E., Huang, K-F., You, C-F., Sikes, E. L. and Sherrell, R. M. (2012). Evaluation of boron isotope ratio as a pH proxy in the deep sea coral *Desmophyllum dianthus*: Evidence of physiological pH adjustment. *Earth Planet. Sci. Lett.* 349-350, 251–260.

Barth, S. (1997). Boron isotopic analysis of natural fresh and saline waters by negative thermal ionization mass spectrometry. *Chem. Geol.* 143, 255–261.

Barth, S. (1998). $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ variations of dissolved boron in a freshwater–seawater mixing plume (Elbe Estuary, North Sea). *Mar. Chem.* 62, 1–14.

Bates, N. R. (2007). Interannual variability of the oceanic CO_2 sink in the subtropical gyre of the North Atlantic Ocean over the last 2 decades. *J. Geophys. Res.* 112, 1–26.

Bates, N. R. (2012). Multi-decadal uptake of carbon dioxide into subtropical mode water of the North Atlantic Ocean. *Biogeosciences* 9, 2649–2659.

Bates, N.R., and Mathis, J.T., (2009). The Arctic Ocean marine carbon cycle: evaluation of air-sea CO_2 exchanges, ocean acidification impacts and potential feedbacks. *Biogeosciences*, 6, 2433-2459.

Bates, N. R., Mathis, J. T. and Cooper, L. W. (2009). Ocean acidification and biologically induced seasonality of carbonate mineral saturation states in the western Arctic Ocean. *J. Geophys. Res.* 114, C11007.

Bates, N. R., Best, M. H. P., Neely, K., Garley, R., Dickson, A. G. and Johnson, R. J. (2012). Detecting anthropogenic carbon dioxide uptake and ocean acidification in the North Atlantic Ocean. *Biogeosciences* 9, 2509–2522.

Beare, D., McQuatters-Gollop, A., van der Hammen, T., Machiels, M., Teoh, S. J. and Hall-Spencer, J. M. (2013). Long-term trends in calcifying plankton and pH in the North Sea. *PLoS ONE* 8(5): e61175.

Bellerby, R.G.J., Olsen, A., Furevik, T. and Anderson, L.G. (2005). Response of the Surface Ocean CO_2 System in the Nordic Seas and Northern North Atlantic in “The Nordic Seas: An Integrated Perspective”: Drange H., Dokken T., Furevik T., Gerdes R. and Berger W.; eds. American Geophysical Union; pp. 189–198.

Berzunza Sanchez, M.M. (2011). Growth of three species of Mediterranean cold-water corals exposed to ocean acidification. Kiel University Master’s Report.

Bessat, F. and Buigues, D. (2001). Two centuries of variation in coral growth in a massive *Porites* colony from Moorea (French Polynesia): a response of ocean-atmosphere variability from south central Pacific. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 175, 381–392.

Bessat, F., Boiseau, M., Juillet-Leclerc, A., Buigues, D. and Salvat, B. (1997). Tomodensimétrie et mesures du rapport isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ sur *Porites lutea* à Mururoa (Polynésie française) : une nouvelle approche pour appréhender l'influence du rayonnement sur la croissance corallienne annuelle. Comptes Rendus l'Académie Des Sci. - Ser. III - Sci. La Vie 320, 659–665.

Blamart, D., Rollion-Bard, C., Cuif, J-P., Juillet-Leclerc, A., Lutringer, A., van Weering, T. C. E. and Henriot, J.-P. (2005). C and O isotopes in a deep-sea coral (*Lophelia pertusa*) related to skeletal microstructure in “Cold-Water Corals and Ecosystems”; Freiwald A., and Roberts J.M.; eds. Springer-Verlag; pp 1005–1020.

Blamart, D., Rollion-Bard, C., Meibom, A., Cuif, J-P., Juillet-Leclerc, A. and Dauphin, Y. (2007). Correlation of boron isotopic composition with ultrastructure in the deep-sea coral *Lophelia pertusa* : Implications for biomineralization and paleo-pH. Geochemistry, Geophys. Geosystems 8, Q12001.

Blindheim, J. and Østerhus, S. (2005). The Nordic Seas. Main Oceanographic Features in “The Nordic Seas: An Integrated Perspective”; Drange H., Dokken T., Furevik T., Gerdes R. and Berger W.; eds. American Geophysical Union; pp. 11–38.

Blindheim, J., Borovkov, V., Hansen, B., Malmberg, S-A., Turrell, W. R. and Østerhus, S. (2000). Upper layer cooling and freshening in the Norwegian Sea in relation to atmospheric forcing. Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap. 47, 655–680.

Bosscher, H. (1993). Computerized tomography and skeletal density of coral skeletons. Coral Reefs 12, 97–103.

Bourdin, C., Douville, E. and Genty, D. (2011). Alkaline-earth metal and rare-earth element incorporation control by ionic radius and growth rate on a stalagmite from the Chauvet Cave, Southeastern France. Chem. Geol. 290, 1–11.

Broecker, W.S. (1963). A preliminary evaluation of uranium series inequilibrium as a tool for absolute age measurement on marine carbonates. J. Geophys. Res. 68, 2817–2834.

Broecker, W. S., Peng, T-H., Ostlund, G. and Stuiver, M. (1985). The distribution of bomb radiocarbon in the ocean. J. Geophys. Res. 90, 6953.

Bryan, S. P. and Marchitto, T. M. (2008). Mg/Ca-temperature proxy in benthic foraminifera: New calibrations from the Florida Straits and a hypothesis regarding Mg/Li. Paleoceanography 23, PA2220.

Bryden, H. L. and Stommel, H. M. (1984). Limiting processes that determine basic features of the circulation in the Mediterranean Sea. Oceanol. Acta 7, 289–296.

Byrne, R. H., Mecking, S., Feely, R. A. and Liu, X. (2010). Direct observations of basin-wide acidification of the North Pacific Ocean. Geophys. Res. Lett. 37, L02601.

Cacho, I., Grimalt, J. O., Pelejero, C., Canals, M., Sierro, F. J., Flores, J. A. and Shackleton, N. (1999). Dansgaard-Oeschger and Heinrich event imprints in Alboran Sea paleotemperatures. Paleoceanography 14, 698–705.

Cacho, I., Grimalt, J. O., Canals, M., Sbaiffi, L., Shackleton, N. J., Schönfeld, J. and Zahn, R. (2001). Variability of the western Mediterranean Sea surface temperature during the last 25,000 years and its connection with the Northern Hemisphere climatic changes. *Paleoceanography* 16, 40–52.

Cacho, I., Shackleton, N., Elderfield, H., Sierro, F. J. and Grimalt, J. O. (2006). Glacial rapid variability in deep-water temperature and $\delta^{18}\text{O}$ from the Western Mediterranean Sea. *Quat. Sci. Rev.* 25, 3294–3311.

Caldeira, K. and Wickett, M. E. (2003). Oceanography: Anthropogenic carbon and ocean pH. *Nature* 425, 365.

Caldeira, K. (2005). Ocean model predictions of chemistry changes from carbon dioxide emissions to the atmosphere and ocean. *J. Geophys. Res.* 110, C09S04.

Cantin, N. E., Cohen, A. L., Karnauskas, K. B., Tarrant, A. M. and McCorkle, D. C. (2010). Ocean warming slows coral growth in the central Red Sea. *Science* 329, 322–325.

Carbon Dioxide Information Analysis Center (2012). Carbon in Atlantic Ocean. [www.http://cdiac.ornl.gov/oceans/CARINA/](http://cdiac.ornl.gov/oceans/CARINA/)

Case, D. H., Robinson, L. F., Auro, M. E. and Gagnon, A. C. (2010). Environmental and biological controls on Mg and Li in deep-sea scleractinian corals. *Earth Planet. Sci. Lett.* 300, 215–225.

Catanzaro, E.J., Champion, C.E., Garner, E.L., Malinenko, G., Sappenfield, K.M. and Shields, K.M. (1970). Boric acid: isotopic and assay standard reference materials. US Nat. Bur. Standards, Spec. Publ. 260-17, 70 pp

Chalker, B. E. and Barnes, D. J. (1990). Gamma densitometry for the measurement of skeletal density. *Coral Reefs* 9, 11–23.

Cheng, H., Adkins, J., Edwards, R. L. and Boyle, E. A. (2000a). U-Th dating of deep-sea corals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 2401–2416.

Cheng, H., Edwards, R., Hoff, J., Gallup, C., Richards, D. and Asmerom, Y. (2000b). The half-lives of uranium-234 and thorium-230. *Chem. Geol.* 169, 17–33.

Chetelat, B., Gaillardet, J., Freydier R. and Négrel, Ph. (2005). Boron isotopes in precipitation: Experimental constraints and field evidence from French Guiana. *Earth Planet. Sci. Lett.* 235, (1-2) 16-30

Chisholm, J. R., and Gattuso, J-P. (1991). Variation of total alkalinity anomaly technique for investigating calcification and photosynthesis in coral reef communities. *Limnol. Oceanogr.* 36, 1232–1239.

Coadic, R., Bassinot, F., Dissard, D., Douville, E., Greaves, M., and Michel, E. (2013). A core-top study of dissolution effect on B/Ca in *Globigerinoides sacculifer* from the tropical Atlantic: Potential bias for paleo-reconstruction of seawater carbonate chemistry. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 14, 1053–1068.

Colin, C., Frank, N., Copard, K. and Douville, E. (2010). Neodymium isotopic composition of deep-sea corals from the NE Atlantic: implications for past hydrological changes during the Holocene. *Quat. Sci. Rev.* 29, 2509–2517.

Copard, K., Colin, C., Douville, E., Freiwald, A., Gudmundsson, G., De Mol, B. and Frank, N. (2010). Nd isotopes in deep-sea corals in the North-eastern Atlantic. *Quat. Sci. Rev.* 29, 2499–2508.

Lopez Correa, M. L., Montagna, P., Vendrell-Simón, B., McCulloch, M. and Taviani, M. (2010). Stable isotopes ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$), trace and minor element compositions of Recent scleractinians and Last Glacial bivalves at the Santa Maria di Leuca deep-water coral province, Ionian Sea. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 57, 471–486.

Corrège, T. (2006). Sea surface temperature and salinity reconstruction from coral geochemical tracers. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 232, 408–428.

Cottureau, E., Arnold, M., Moreau, C., Baqué, D., Bavay, D., Caffy, I., Comby, C., Dumoulin, J.-P., Hain, S., Perron, M., et al. (2007). Artemis, the New ^{14}C AMS at LMC14 in Saclay, France. *Radiocarbon* 49, 291–299.

Cuif, J.-P. and Dauphin, Y. (1998). Microstructural and physico-chemical characterization of “centers of calcification” in septa of some Recent scleractinian corals. *Paläontologische Zeitschrift* 72, 257–269.

Cuif, J.-P., Dauphin, Y., Doucet, J., Salome, M. and Susini, J. (2003). XANES mapping of organic sulfate in three scleractinian coral skeletons. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 75–83.

Cuif, J.-P. and Dauphin, Y. (2005). The two-step mode of growth in the scleractinian coral skeletons from the micrometre to the overall scale. *J. Struct. Biol.* 150, 319–331.

Davies, A. J., Wisshak, M., Orr, J. C., and Roberts, J. M. (2008). Predicting suitable habitat for the cold-water coral *Lophelia pertusa* (Scleractinia). *Deep-Sea Research (Part I, Oceanographic Research Papers)* 55, 1048–1062.

De Bièvre, P. (1993). Certificate Isotopic Reference Materials IRMM-011. Institute for Reference Materials and Measurements, EU-Joint Research Centre.

De'ath, G., Lough, J. M. and Fabricius, K. E. (2009). Declining coral calcification on the Great Barrier Reef. *Science* 323, 116–119.

Delanghe, D., Bard, E. and Hamelin, B. (2002). New TIMS constraints on the uranium-238 and uranium-234 in seawaters from the main ocean basins and the Mediterranean Sea. *Mar. Chem.* 80, 79–93.

Dibenedetto, S. and Grotzinger, J. (2005). Geomorphic evolution of a storm-dominated carbonate ramp (c. 549 Ma), Nama Group, Namibia. *Geol. Mag.* 142, 583.

- Dickson, A. G. and Millero, F. J. (1987). A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media. *Deep Sea Res. Part A. Oceanogr. Res. Pap.* 34, 1733–1743.
- Dickson, A. G. (1990). Thermodynamics of the dissociation of boric acid in synthetic seawater from 273.15 to 318.15 K. *Deep Sea Res. Part A. Oceanogr. Res. Pap.* 37, 755–766.
- Dickson, R. R., Osborn, T. J., Hurrell, J. W., Meincke, J., Blindheim, J., Adlandsvik, B., Vinje, T., Alekseev, G. and Maslowski, W. (2000). The Arctic Ocean response to the North Atlantic Oscillation. *J. Clim.* 13, 2671–2696.
- Dickson, A.G., Sabine, C.L. and Christian, J.R. (2007). Guide to best practices for ocean CO₂ measurements. PICES Special Publication 3, 191 pp.
- Dissard, D., Douville, E., Reynaud, S., Juillet-Leclerc, A., Montagna, P., Louvat, P. and McCulloch, M. (2012). Light and temperature effects on $\delta^{11}\text{B}$ and B/Ca ratios of the zooxanthellate coral *Acropora* sp.: results from culturing experiments. *Biogeosciences* 9, 4589–4605.
- DOE (1994). Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in seawater (Version 2). Dickson, A.G., Goyet, C. (Eds.), ORNL/CDIAC-74.
- Doney, S. C., Fabry, V. J., Feely, R. A. and Kleypas, J. A. (2009). Ocean Acidification: the other CO₂ problem. *Ann. Rev. Mar. Sci.* 1, 169–192.
- Dore, J. E., Lukas, R., Sadler, D. W., Church, M. J. and Karl, D. M. (2009). Physical and biogeochemical modulation of ocean acidification in the central North Pacific. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 106, 12235–12240.
- Douville, E., Paterne, M., Cabioch, G., Louvat, P., Gaillardet, J., Juillet-Leclerc, A. and Ayliffe, L. (2010). Abrupt sea surface pH change at the end of the Younger Dryas in the central sub-equatorial Pacific inferred from boron isotope abundance in corals (*Porites*). *Biogeosciences* 7, 2445–2459.
- Droser, M. L. and Finnegan, S. (2003). The Ordovician Radiation: a follow-up to the Cambrian Explosion? *Integr. Comp. Biol.* 43, 178–184.
- Dudarev, O. (2008). Cruise report International Siberian Shelf Study 2008 (ISSS-08) , Swedish Knut and Alice Wallenberg Foundation, the Far-Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, the Swedish Research Council, the Russian Foundation for Basic Research, NOAA, and the Swedish Polar Research Secretariat, Bremerhaven, PANGAEA.
- Dullo, W-C., Flögel, S. and Rüggeberg, A. (2008). Cold-water coral growth in relation to the hydrography of the Celtic and Nordic European continental margin. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 165–176.
- El Albani, A., Bengtson, S., Canfield, D. E., Bekker, A., Macchiarelli, R., Mazurier, A., Hammarlund, E. U., Boulvais, P., Dupuy, J-J., Fontaine, C., et al. (2010). Large colonial organisms with coordinated growth in oxygenated environments 2.1 Gyr ago. *Nature* 466, 100–104.

- Emiliani, C., Hudson, J. H., Shinn, E. A., and George, R. Y. (1978). Oxygen and carbon isotopic growth record in a reef coral from the Florida keys and a deep-sea coral from Blake Plateau. *Science* 202, 627–629.
- Fabry, V. (2009). Ocean acidification at high latitudes: the bellwether. *Oceanography* 22, 160–171.
- Falck, E. and Anderson, L. G. (2005). The dynamics of the carbon cycle in the surface water of the Norwegian Sea. *Mar. Chem.* 94, 43–53.
- Feely, R. A., Sabine, C. L., Lee, K., Berelson, W., Kleypas, J., Fabry, V.J. and Millero, F. J. (2004). Impact of anthropogenic CO₂ on the CaCO₃ system in the oceans. *Science* 305, 362–366.
- Feely, R. (2009). Present conditions and future changes in a high CO₂ world. *Oceanography* 22, 37–47.
- Fietzke, J., Heinemann, A., Taubner, I., Böhm, F., Erez, J. and Eisenhauer, A. (2010). Boron isotope ratio determination in carbonates via LA-MC-ICP-MS using soda-lime glass standards as reference material. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2010, 25, 1953–1957.
- Findlay, H. S., Tyrrell, T., Bellerby, R. G. J., Merico, A. and Skjelvan, I. (2008). Carbon and nutrient mixed layer dynamics in the Norwegian Sea. *Biogeosciences* 5, 1395–1410.
- Fosså, J. H., Mortensen, P. B. and Furevik, D. M. (2002). The deep-water coral *Lophelia pertusa* in Norwegian waters: distribution and fishery impacts. *Hydrobiologia* 471, 1–12.
- Fosså, J. H., Lindberg, B., Christensen, O., Lundälv, T., Svellingen, I., Mortensen, P. B. and Alvså, J. (2005). Mapping of *Lophelia* reefs in Norway: experiences and survey methods in “Cold-Water Corals and Ecosystems”; Freiwald A. and Roberts M.J.; eds. Springer Berlin Heidelberg; pp 359–391.
- Foster, G. L., Ni, Y., Haley, B. and Elliott, T. (2006). Accurate and precise isotopic measurement of sub-nanogram sized samples of foraminiferal hosted boron by total evaporation NTIMS. *Chem. Geol.* 230, 161–174.
- Foster, G. L. (2008). Seawater pH, pCO₂ and [CO₃²⁻] variations in the Caribbean Sea over the last 130 kyr: A boron isotope and B/Ca study of planktic foraminifera. *Earth Planet. Sci. Lett.* 271, 254–266.
- Foster, G. L., Pogge von Strandmann, P. A. E. and Rae, J. W. B. (2010). Boron and magnesium isotopic composition of seawater. *Geochemistry, Geophysics. Geosystems* 11, Q08015.
- Foster, G. L., Hönisch, B., Paris, G., Dwyer, G. S., Rae, J. W. B., Elliott, T., Gaillardet, J., Hemming, N. G., Louvat, P. and Vengosh, A. (2013). Interlaboratory comparison of boron isotope analyses of boric acid, seawater and marine CaCO₃ by MC-ICPMS and NTIMS. *Chem. Geol.* 358, 1–14.

- Frank, N., Paterne, M., Ayliffe, L., van Weering, T., Henriët, J-P. and Blamart, D. (2004). Eastern North Atlantic deep-sea corals: tracing upper intermediate water $\Delta 14\text{C}$ during the Holocene. *Earth Planet. Sci. Lett.* 219, 297–309.
- Frank, N., Ricard, E., Lutringer-Paquet, A., van der Land, C., Colin, C., Blamart, D., Foubert, A., Van Rooij, D., Henriët, J-P., de Haas, H., et al. (2009). The Holocene occurrence of cold water corals in the NE Atlantic: Implications for coral carbonate mound evolution. *Mar. Geol.* 266, 129–142.
- Frank, N., Freiwald, A., Lopez Correa, M. L., Wienberg, C., Eisele, M., Hebbeln, D., Van Rooij, D., Henriët, J-P., Colin, C., van Weering, T., et al. (2011). Northeastern Atlantic cold-water coral reefs and climate. *Geology* 39, 743–746.
- Furevik, T. (2001). Annual and interannual variability of Atlantic Water temperatures in the Norwegian and Barents Seas: 1980–1996. *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 48, 383–404.
- Gagan, M. K. (1998). Temperature and surface-ocean water balance of the Mid-Holocene tropical Western Pacific. *Science* 279, 1014–1018.
- Gaillardet, J. and Allègre, J. C. (1995). Boron isotopic compositions of corals: Seawater or diagenesis record? *Earth Planet. Sci. Lett.* 136, 665–676.
- Gass, S. E. and Roberts, J. M. (2006). The occurrence of the cold-water coral *Lophelia pertusa* (Scleractinia) on oil and gas platforms in the North Sea: colony growth, recruitment and environmental controls on distribution. *Mar. Pollut. Bull.* 52, 549–559.
- Gattuso, J-P. and Hanson, L. (2011a). Ocean acidification: background and history in “Ocean Acidification”; Gattuso, J.-P. and Hanson, L.; eds. Oxford University Press, pp. 1-20.
- Gattuso, J-P. and Hanson, L. (2011b). *Ocean Acidification* (Oxford University Press).
- Germis, G. J. B. (1995). The Neoproterozoic of southwestern Africa, with emphasis on platform stratigraphy and paleontology. *Precambrian Res.* 73, 137–151.
- Gislefoss, J. S., Nydal, R., Slagstad, D., Sonninen, E. and Holmén, K. (1998). Carbon time series in the Norwegian sea. *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 45, 433–460.
- Gladfelter, W.B. 1982. White-band disease in *Acropora palmata*: implications for the structure and growth of shallow reefs. *Bull. Mar. Sci.* 32: 639-643.
- Gonfiantini, R., Tonarini, S., Gröning, M., Adorni-Braccesi, A., Al-Ammar, A. S., Astner, M., Bächler, S., Barnes, R. M., Bassett, R. L., et al. (2003). Intercomparison of Boron Isotope and Concentration Measurements. Part II: Evaluation of Results. *Geostandards Newsletter*, 27: 41–57.
- González-Dávila, M., Santana-Casiano, J. M., Rueda, M. J. and Llinás, O. (2010). The water column distribution of carbonate system variables at the ESTOC site from 1995 to 2004. *Biogeosciences* 7, 3067–3081.

- GöteÖstlund, H., Gorman Dorsey, H. and Rooth, C. G. (1974). Geosecs North Atlantic radiocarbon and tritium results. *Earth Planet. Sci. Lett.* 23, 69–86.
- Grotzinger, J. P. and Miller, R. (2008). The Nama Group in “The Geology of Namibia”; Miller R., eds. Geological Survey of Namibia Special Publication Volume 2.
- Grotzinger, J., Adams, E. W. and Schröder, S. (2005). Microbial-metazoan reefs of the terminal Proterozoic Nama Group (c. 550–543 Ma), Namibia. *Geol. Mag.* 142, 499.
- Grotzinger, J. P., Bowring, S. A., Saylor, B. Z., and Kaufman, A. J. (1995). Biostratigraphic and geochronologic constraints on early animal evolution. *Science* 270, 598–604.
- Guerrot, C., Millot, R., Robert, M. and Négrel, P. (2011), Accurate and High-Precision Determination of Boron Isotopic Ratios at Low Concentration by MC-ICP-MS (Neptune). *Geostandards and Geoanalytical Research*, 35: 275–284.
- Guinotte, J. M., Orr, J., Cairns, S., Freiwald, A., Morgan, L. and George, R. (2006). Will human-induced changes in seawater chemistry alter the distribution of deep-sea scleractinian corals? *Front. Ecol. Environ.* 4, 141–146.
- Guiot, J., Torre, F., Jolly, D., Peyron, O., Boreux, J. J. and Cheddadi, R. (2000). Inverse vegetation modeling by Monte Carlo sampling to reconstruct palaeoclimates under changed precipitation seasonality and CO₂ conditions: application to glacial climate in Mediterranean region. *Ecol. Modell.* 127, 119–140.
- Hall-Spencer, J., Allain, V. and Fosså, J. H. (2002). Trawling damage to Northeast Atlantic ancient coral reefs. *Proc. Biol. Sci.* 269, 507–511.
- Hall-Spencer, J. M., Rodolfo-Metalpa, R., Martin, S., Ransome, E., Fine, M., Turner, S. M., Rowley, S. J., Tedesco, D. and Buia, M-C. (2008). Volcanic carbon dioxide vents show ecosystem effects of ocean acidification. *Nature* 454, 96–99.
- Hathorne, E. C., Felis, T., Suzuki, A., Kawahata, H. and Cabioch, G. (2013). Lithium in the aragonite skeletons of massive *Porites* corals: A new tool to reconstruct tropical sea surface temperatures. *Paleoceanography* 28, 143–152.
- Hátún, H., Sandø, A. B., Drange, H., Hansen, B. and Valdimarsson, H. (2005). Influence of the Atlantic subpolar gyre on the thermohaline circulation. *Science* 309, 1841–1844.
- Haywood, A. M., Chandler, M. A., Valdes, P. J., Salzmann, U., Lunt, D. J. and Dowsett, H. J. (2009). Comparison of mid-Pliocene climate predictions produced by the HadAM3 and GCMAM3 General Circulation Models. *Glob. Planet. Change* 66, 208–224.
- Helmle, K. P., Dodge, R. E. and Ketcham, R. A. (2000). Skeletal architecture and density banding in *Diploria strigosa* by X-ray computed tomography. *Proc. 9th Int. Coral Reef Symp., Bali, Indones.* 23–27 Oct. 2000 1, 365–371.

- Hemming, N. G. and Hanson, G. N. (1992). Boron isotopic composition and concentration in modern marine carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 537–543.
- Hemming, N. G., Reeder, R. J. and Hanson, G. N. (1995). Mineral-fluid partitioning and isotopic fractionation of boron in synthetic calcium carbonate. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 371–379.
- Hoffman, P. F. (1998). A Neoproterozoic Snowball Earth. *Science* (80-.). 281, 1342–1346.
- Holmén, K. (2000). The global carbon cycle. *Int. Geophys.* 72, 282–321.
- Hönisch, B., Bijma, J., Russell, A. D., Spero, H. J., Palmer, M. R., Zeebe, R. E. and Eisenhauer, A. (2003). The influence of symbiont photosynthesis on the boron isotopic composition of foraminifera shells. *Mar. Micropaleontol.* 49, 87–96.
- Hönisch, B., Hemming, N. G., Grottoli, A. G., Amat, A., Hanson, G. N. and Bijma, J. (2004). Assessing scleractinian corals as recorders for paleo-pH: Empirical calibration and vital effects. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 3675–3685.
- Hönisch, B. and Hemming, N. G. (2005). Surface ocean pH response to variations in $p\text{CO}_2$ through two full glacial cycles. *Earth Planet. Sci. Lett.* 236, 305–314.
- Hönisch, B., Hemming, N. G. and Loose, B. (2007). Comment on “A critical evaluation of the boron isotope-pH proxy: The accuracy of ancient ocean pH estimates” by M. Pagani, D. Lemarchand, A. Spivack and J. Gaillardet. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 1636–1641.
- Hönisch, B., Bickert, T. and Hemming, N. G. (2008). Modern and Pleistocene boron isotope composition of the benthic foraminifer *Cibicidoides wuellerstorfi*. *Earth Planet. Sci. Lett.* 272, 309–318.
- Hönisch, B., Hemming, N. G., Archer, D., Siddall, M. and McManus, J. F. (2009). Atmospheric carbon dioxide concentration across the mid-Pleistocene transition. *Science* 324, 1551–1554.
- Hönisch, B., Ridgwell, A., Schmidt, D. N., Thomas, E., Gibbs, S. J., Sluijs, A., Zeebe, R., Kump, L., Martindale, R. C., Greene, S. E., et al. (2012). The geological record of ocean acidification. *Science* 335, 1058–1063.
- Hughes, S. L., Holliday, N. P. and Beszczynska-Möller, A. (2011). ICES Report on Ocean Climate 2010. ICES Cooperative Research Report No. 309. 69 pp
- Hurrell, J. W. (1995). Decadal trends in the north atlantic oscillation: regional temperatures and precipitation. *Science* 269, 676–679.
- Hurrell, J. and National Center for Atmospheric Research Staff (Eds). Last modified 02 Dec 2013. "The Climate Data Guide: Hurrell North Atlantic Oscillation (NAO) Index (station-based)." Retrieved from <https://climatedataguide.ucar.edu/climate-data/hurrell-north-atlantic-oscillation-nao-index-station-based>.

- Iglesias-Rodriguez, M. D., Halloran, P. R., Rickaby, R. E. M., Hall, I. R., Colmenero-Hidalgo, E., Gittins, J. R., Green, D. R. H., Tyrrell, T., Gibbs, S.J., von Dassow, P., et al. (2008). Phytoplankton calcification in a high-CO₂ world. *Science* 320, 336–340.
- Inoue, M., Nohara, M., Okai, T., Suzuki, A. and Kawahata, H. (2004). Concentrations of Trace Elements in Carbonate Reference Materials Coral JCp-1 and Giant Clam JCt-1 by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 28, 411–416.
- Jeansson, E., Olsen, A., Eldevik, T., Skjelvan, I., Omar, A. M., Lauvset, S. K., Nilsen, J. E. Ø., Bellerby, R. G. J., Johannessen, T. and Falck, E. (2011). The Nordic Seas carbon budget: Sources, sinks, and uncertainties. *Global Biogeochem. Cycles* 25, 1–16.
- Jones, M. T., Hembury, D. J., Palmer, M. R., Tonge, B., Darling, W. G. and Loughlin, S. C. (2010). The weathering and element fluxes from active volcanoes to the oceans: a Montserrat case study. *Bull. Volcanol.* 73, 207–222.
- Juillet-Leclerc, A., Reynaud, S., Rollion-Bard, C., Cuif, J.P., Dauphin, Y., Blamart, D., Ferrier-Pagès, C. and Allemand, D. (2009). Oxygen isotopic signature of the skeletal microstructures in cultured corals: Identification of vital effects. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 5320–5332.
- Juillet-Leclerc, A. and Reynaud, S. (2010). Light effects on the isotopic fractionation of skeletal oxygen and carbon in the cultured zooxanthellate coral, *Acropora*: implications for coral-growth rates. *Biogeosciences* 7, 893–906.
- Kakihana, H., Kotaka, M., Satoh, S., Nomura, M. and Okamoto, M. (1977). Fundamental studies on the ion-exchange separation of boron isotopes. *Bull. Chem. Soc. Japan* 50, 158–163.
- Kasemann, S., Meixner, A., Rocholl, A., Vennemann, T., Rosner, M., Schmitt, A. K. and Wiedenbeck, M. (2001). Boron and oxygen isotope composition of certified reference materials NIST SRM 610/612 and reference materials JB-2 and JR-2. *Geostand. Geoanalytical Res.* 25, 405–416.
- Kasemann, S. A., Hawkesworth, C. J., Prave, A. R., Fallick, A. E. and Pearson, P. N. (2005). Boron and calcium isotope composition in Neoproterozoic carbonate rocks from Namibia: evidence for extreme environmental change. *Earth Planet. Sci. Lett.* 231, 73–86.
- Key, R. M., Kozyr, A., Sabine, C. L., Lee, K., Wanninkhof, R., Bullister, J. L., Feely, R. A., Millero, F. J., Mordy, C. and Peng, T-H. (2004). A global ocean carbon climatology: Results from Global Data Analysis Project (GLODAP). *Global Biogeochem. Cycles* 18, 1–23.
- Khelifi, N., Sarnthein, M., Andersen, N., Blanz, T., Frank, M., Garbe-Schonberg, D., Haley, B. A., Stumpf, R. and Weinelt, M. (2009). A major and long-term Pliocene intensification of the Mediterranean outflow, 3.5–3.3 Ma ago. *Geology* 37, 811–814.
- Kim, S-T., O’Neil, J. R., Hillaire-Marcel, C. and Mucci, A. (2007). Oxygen isotope fractionation between synthetic aragonite and water: Influence of temperature and Mg²⁺ concentration. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 4704–4715.

Kiss, E. (1988). Ion-exchange separation and spectrophotometric determination of boron in geological materials. *Anal. Chim. Acta* 211, 243–256.

Klochko, K., Kaufman, A. J., Yao, W., Byrne, R. H. and Tossell, J. A. (2006). Experimental measurement of boron isotope fractionation in seawater. *Earth Planet. Sci. Lett.* 248, 276–285.

Klochko, K., Cody, G. D., Tossell, J. A., Dera, P. and Kaufman, A. J. (2009). Re-evaluating boron speciation in biogenic calcite and aragonite using ^{11}B MAS NMR. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 1890–1900.

Krief, S., Hendy, E. J., Fine, M., Yam, R., Meibom, A., Foster, G. L. and Shemesh, A. (2010). Physiological and isotopic responses of scleractinian corals to ocean acidification. *Methods* 74, 4988–5001.

Laberg, J. and Vorren, T. (2000). The Trænadjupet Slide, offshore Norway - morphology, evacuation and triggering mechanisms. *Mar. Geol.* 171, 95–114.

Lambeck, K. and Purcell, A. (2005). Sea-level change in the Mediterranean Sea since the LGM: model predictions for tectonically stable areas. *Quat. Sci. Rev.* 24, 1969–1988.

Lamberty, A., Verbruggen, A., Holland, V., Lycke, W., Hendrickx, F., De Bièvre, P. (1992). A CBNM ^{11}B isotopic reference material. *Int. J. Mass Spectr. Ion Proc.*, 113, 213–221.

Land, L. S., Lang, J. C. and Barnes, D.J. (1975). Extension rate: A primary control on the isotopic composition of West Indian (Jamaican) scleractinian reef coral skeletons. *Mar. Biol.* 33, 221–233.

Le Roux, P. J., Shirey, S. B., L. Benton, L., Hauri, E. H. And Mock, T. D. (2004). In situ, multiple-multiplier, laser ablation ICP-MS measurement of boron isotopic composition ($\delta^{11}\text{B}$) at the nanogram level. *Chem. Geol.* 203 (1-2), 123–138.

Lécuyer, C., Grandjean, P., Reynard, B., Albarède, F. and Telouk, P. (2002). $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ analysis of geological materials by ICP-MS Plasma 54: Application to the boron fractionation between brachiopod calcite and seawater. *Chem. Geol.* 186, 45 – 55.

Lee, K., Kim, T-W., Byrne, R. H., Millero, F. J., Feely, R. A., and Liu, Y-M. (2010). The universal ratio of boron to chlorinity for the North Pacific and North Atlantic oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 1801–1811.

Lemarchand D. (2001), *Géochimie isotopique du Bore : Erosion continentale, bilan océanique et paléo-pH*, Ph. D. thesis, Université Denis Diderot - Paris 7.

Lemarchand, D., Gaillardet, J., Lewin, É. and Allègre, C. (2002a). Boron isotope systematics in large rivers: implications for the marine boron budget and paleo-pH reconstruction over the Cenozoic. *Chem. Geol.* 190, 123–140.

Lemarchand, D., Gaillardet, J., Göpel, C. and Manhès, G. (2002b). An optimized procedure for boron separation and mass spectrometry analysis for river samples. *Chem. Geol.* 182, 323–334

Lemarchand, E. (2005). Etude des mécanismes de fractionnement isotopique du bore lors de son interaction avec les acides humiques et les oxydes de fer et de manganèse. Ph. D. thesis, Université Paul Sabatier de Toulouse III.

Lemarchand, E., Schott, J. and Gaillardet, J. (2005). Boron isotopic fractionation related to boron sorption to humic acid and the structure of surface complexes formed. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 3519–3533.

Lemarchand, E., Schott, J. and Gaillardet, J. (2007). How surface complexes impact boron isotope fractionation: Evidence from Fe and Mn oxides sorption experiments. *Earth Planet. Sci. Lett.* 260, 277–296.

Lerman, A., Guidry, M., Andersson, A. J., and Mackenzie, F. T. (2011). Coastal ocean Last Glacial Maximum to 2100 CO₂-carbonic acid-carbonate system: A modeling approach. *Aquat. Geochemistry* 17, 749–773.

Levitus, S., Antonov, J. I., Boyer, T. P., Locarnini, R. A., Garcia, H. E. and Mishonov, A. V. (2009). Global ocean heat content 1955–2008 in light of recently revealed instrumentation problems. *Geophys. Res. Lett.* 36, L07608.

Lewis, E. and Wallace, D. W. R. (1998). Program Developed for CO₂ System Calculations. ORNL/CDIAC-105. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee. <http://cdiac.ornl.gov/ftp/co2sys/>

Liu, Y. and Tossell, J. A. (2005). *Ab initio* molecular orbital calculations for boron isotope fractionations on boric acids and borates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 3995–4006.

Liu, Y., Liu, W., Peng, Z., Xiao, Y., Wei, G., Sun, W., He, J., Liu, G. and Chou, C-L. (2009). Instability of seawater pH in the South China Sea during the mid-late Holocene: Evidence from boron isotopic composition of corals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 1264–1272.

Lolis, C. J., Bartzokas, A. and Katsoulis, B. D. (2002). Spatial and temporal 850 hPa air temperature and sea-surface temperature covariances in the Mediterranean region and their connection to atmospheric circulation. *Int. J. Climatol.* 22, 663–676.

Lough, J. and Barnes, D. (2000). Environmental controls on growth of the massive coral *Porites*. *J. Exp. Mar. Bio. Ecol.* 245, 225–243.

Louvat, P., Bouchez, J. and Paris, G. (2011a). MC-ICP-MS isotope measurements with Direct Injection Nebulisation (d-DIHEN): Optimisation and application to boron in seawater and carbonate samples. *Geostand. Geoanalytical Res.* 35, 75–88.

Louvat, P., Gaillardet, J., Paris, G. And Dessert, C. (2011b). Boron isotope ratios of surface waters in Guadeloupe, Lesser Antilles. *Applied Geochemistry* 26, S76–S79.

Luttringer-Paquet, A. (2005). Reconstitution de la variabilité des eaux intermédiaires par l'étude géochimique des coraux profonds. Ph. D. thesis, Université Paris XI, UFR Scientifique d'Orsay.

- Mackenzie, F. T., Andersson, A. J., Arvidson, R. S., Guidry, M. W. and Lerman, A. (2011). Land–sea carbon and nutrient fluxes and coastal ocean CO₂ exchange and acidification: Past, present, and future. *Appl. Geochemistry* 26, S298–S302.
- Maier, C., Hegeman, J., Weinbauer, M. G. and Gattuso, J-P. (2009). Calcification of the cold-water coral *Lophelia pertusa* under ambient and reduced pH. *Biogeosciences*, 6, 1671–1680.
- Maier, C., Schubert, A., Berzunza Sánchez, M. M., Weinbauer, M. G., Watremez, P. and Gattuso, J-P. (2013). End of the Century pCO₂ levels do not impact calcification in Mediterranean cold-water corals. *PLoS One* 8, e62655.
- Marchesiello, P., Lefèvre, J., Vega, A., Couvelard, X. and Menkes, C. (2010). Coastal upwelling, circulation and heat balance around New Caledonia’s barrier reef. *Mar. Pollut. Bull.* 61, 432–448.
- Marriott, C. S., Henderson, G. M., Crompton, R., Staubwasser, M. and Shaw, S. (2004). Effect of mineralogy, salinity, and temperature on Li/Ca and Li isotope composition of calcium carbonate. *Chem. Geol.* 212, 5–15.
- Marshall, C. R. (2006). Explaining the Cambrian “Explosion” of animals. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 34, 355–384.
- Marshall, C. R. and Valentine, J. W. (2010). The importance of preadapted genomes in the origin of the animal bodyplans and the Cambrian explosion. *Evolution* 64, 1189–1201.
- Martrat, B., Grimalt, J. O., Lopez-Martinez, C., Cacho, I., Sierro, F. J., Flores, J. A., Zahn, R., Canals, M., Curtis, J. H. and Hodell, D. A. (2004). Abrupt temperature changes in the Western Mediterranean over the past 250,000 years. *Science* 306, 1762–1765.
- McCall, G. J. H. (2006). The Vendian (Ediacaran) in the geological record: Enigmas in geology’s prelude to the Cambrian explosion. *Earth-Science Rev.* 77, 1–229.
- McConnaughey, T. (1989a). ¹³C and ¹⁸O isotopic disequilibrium in biological carbonates: I. Patterns. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 151–162.
- McConnaughey, T. (1989b). ¹³C and ¹⁸O isotopic disequilibrium in biological carbonates: II. In vitro simulation of kinetic isotope effects. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 163–171.
- McCulloch, M., Taviani, M., Montagna, P., Lopez Correa, M., Remia, A. and Mortimer, G. (2010). Proliferation and demise of deep-sea corals in the Mediterranean during the Younger Dryas. *Earth Planet. Sci. Lett.* 298, 143–152.
- McCulloch, M., Trotter, J., Montagna, P., Falter, J., Dunbar, R., Freiwald, A., Försterra, G., Lopez Correa, M., Maier, C., Rüggeberg, A., et al. (2012a). Resilience of cold-water scleractinian corals to ocean acidification: Boron isotopic systematics of pH and saturation state up-regulation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 87, 21–34.

- McCulloch, M., Falter, J., Trotter, J. and Montagna, P. (2012b). Coral resilience to ocean acidification and global warming through pH up-regulation. *Nat. Clim. Chang.* 2, 623–627.
- McGuire, A.D., Anderson, L. G., Christensen, T. R., Dallimore, S., Guo, L., Hayes, D. J., Heimann, M., Lorenson, T. D., Macdonald, R. W. and Roulet, N. (2009). Sensitivity of the carbon cycle in the Arctic to climate change. *Ecol. Monogr.* 79, 523–555.
- McNeil, B. I. and Matear, R. J. (2008). Southern Ocean acidification: a tipping point at 450 ppm atmospheric CO₂. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 105, 18860–18864.
- Mehrbach, C., Culberson, C. H., Hawley, J. E. and Pytkowicz, R. N. (1973). Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limnol. Oceanogr.* 18, 897–907.
- Meibom, A., Yurimoto, H., Cuif, J-P., Domart-Coulon, I., Houlbreque, F., Constantz, B., Dauphin, Y., Tambutté, E., Tambutté, S., Allemand, D., et al. (2006). Vital effects in coral skeletal composition display strict three-dimensional control. *Geophys. Res. Lett.* 33, L11608.
- Mikkelsen, N., Erlenkeuser, H., Killingley, J. S. and Berger, W. H. (1992). Norwegian corals: radiocarbon and stable isotopes in *Lophelia pertusa*. *Boreas* 11, 163–171.
- Min, G., Lawrence Edwards, R., Taylor, F.W., Recy, J., Gallup, C. D. and Warren Beck, J. (1995). Annual cycles of U/Ca in coral skeletons and U/Ca thermometry. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 2025–2042.
- Monnin, E., Indermühle, A., Dällenbach, A., Flückiger, J., Stauffer, B., Stocker, T. F., Raynaud, D. and Barnola, J. M. (2001). Atmospheric CO₂ concentrations over the last glacial termination. *Science* 291, 112–114.
- Montagna, P., McCulloch, M., Taviani, M., Remia, A. and Rouse, G. (2005). High-resolution trace and minor element compositions in deep-water scleractinian corals (*Desmophyllum dianthus*) from the Mediterranean Sea and the Great Australian Bight in “Cold-Water Corals and Ecosystems”; Freiwald, A. and Roberts J. M.; eds. Springer-Verlag, pp. 1109–1126.
- Montagna, P., Silenzi, S., Devoti, S., Mazzoli, C., McCulloch, M., Scicchitano, G. and Taviani, M. (2008). Climate reconstructions and monitoring in the Mediterranean Sea: A review on some recently discovered high-resolution marine archives. *Rend. LINCEI* 19, 121–140.
- Montagna, P., McCulloch, M., Douville, E., Lopez Correa, M., Trotter, J., Rodolfo-Metalpa, R., Dissard, D., Ferrier-Pagès, C., Frank, N., Freiwald, A., et al. (2014). Li/Mg systematics in Scleractinian corals: Calibration of the thermometer. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 132, 288–310.
- Montero-Serrano, J-C., Frank, N., Tisnérat-Laborde, N., Colin, C., Wu, C-C., Lin, K., Shen, C-C., Copard, K., Orejas, C., Gori, A., et al. (2013). Decadal changes in the mid-depth water mass dynamic of the Northeastern Atlantic margin (Bay of Biscay). *Earth Planet. Sci. Lett.* 364, 134–144.

Mork, K. A. and Blindheim, J. (2000). Variations in the Atlantic inflow to the Nordic Seas, 1955–1996. Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap. 47, 1035–1057.

Morse, J. W. and Mackenzie, F. T. (1990). Geochemistry of Sedimentary Carbonates (Elsevier Science Publishers B.V).

Mortensen, P. B., Rapp, H. T. and Båmstedt, U. (1998). Oxygen and carbon isotope ratios related to growth line patterns in skeletons of *Lophelia pertusa* (L) (Anthozoa, Scleractinia): Implications for determination of linear extension rate. Sarsia 83, 433–446.

Nakamura, E., Ishikawa, T., Birck, J-L. and Allègre, C. (1992). Precise boron isotopic analysis of natural rock samples using a boron-mannitol complex. Chem. Geol., 94, 193-204.

Narbonne, G. M., Kaufman, A. J. and Knoll, A. H. (1994). Integrated chemostratigraphy and biostratigraphy of the Windermere Supergroup, northwestern Canada: implications for Neoproterozoic correlations and the early evolution of animals. Geol. Soc. Am. Bull. 106, 1281–1292.

Nilsen, J. E. Ø. and Falck, E. (2006). Variations of mixed layer properties in the Norwegian Sea for the period 1948–1999. Prog. Oceanogr. 70, 58–90.

Norwegian Meteorological Institute eKlima - Free access to weather and climate data from Norwegian Meteorological Institute from historical data to real time observations. www.eklima.met.no/

Nydal, R., Gislefoss, J., Skjelvan, I., Skogseth, F. and Jull, A. J. T. (1992). ¹⁴C Profiles in the Norwegian and Greenland Seas by Conventional and AMS Measurements. Radiocarbon 34, 717–726.

Ohnemüller, F., Meixner, A., Gamper, A. and Kasemann, S. (2013). Ocean-pH evolution and weathering conditions during the Ediacaran: Insights from B, Sr and Li isotopes at the Gaojiashan Section, South China. Goldschmidt 2013 Conf. Abstr. Florence 25-30 August.

Oi, T. (2000). Calculations of reduced partition function ratios of monomeric and dimeric boric acids and borates by the *ab initio* molecular orbital theory. J. Nucl. Sci. Technol. 37, 166–172.

Oi, T. and Yanase, S. (2001). Calculations of reduced partition function ratios of hydrated monoborate anion by the *ab initio* molecular orbital theory. J. Nucl. Sci. Technol. 38, 429–432.

Okai, T., Suzuki, A., Kawahata, H., Terashima, S. and Imai, N. (2002), Preparation of a New Geological Survey of Japan Geochemical Reference Material: Coral JCp-1. Geostandards Newsletter, 26, 95–99.

Olafsson, J., Olafsdottir, S. R., Benoit-Cattin, A., Danielsen, M., Arnarson, T. S. and Takahashi, T. (2009). Rate of Iceland Sea acidification from time series measurements. Biogeosciences 6, 2661–2668.

Orejas, C., Gori, A. and Gili, J. M. (2007). Growth rates of live *Lophelia pertusa* and *Madrepora oculata* from the Mediterranean Sea maintained in aquaria. Coral Reefs 27, 255–255.

Orr, J.C., Fabry, V. J., Aumont, O., Bopp, L., Doney, S. C., Feely, R. A., Gnanadesikan, A., Gruber, N., Ishida, A., Joos, F., et al. (2005). Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. *Nature* 437, 681–686.

Orr, J. (2011). Recent and future changes in ocean carbonate chemistry in “Ocean Acidification”; Gattuso J-P. and Hanson, L.; eds. Oxford University Press, pp. 41–66.

Orvik, K. A. and Skagseth, Ø. (2005). Heat flux variations in the eastern Norwegian Atlantic Current toward the Arctic from moored instruments, 1995-2005. *Geophys. Res. Lett.* 32, L14610.

Orvik, K.A., Skagseth, Ø. and Mork, M. (2001). Atlantic inflow to the Nordic Seas: current structure and volume fluxes from moored current meters, VM-ADCP and SeaSoar-CTD observations, 1995–1999. *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 48, 937–957.

Ostermann, D. R. and Curry, W. B. (2000). Calibration of stable isotopic data: An enriched $\delta^{18}\text{O}$ standard used for source gas mixing detection and correction. *Paleoceanography* 15, 353–360.

Pagani, M., Lemarchand, D., Spivack, A. and Gaillardet, J. (2005). A critical evaluation of the boron isotope-pH proxy: The accuracy of ancient ocean pH estimates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 953–961.

Paillard, D., Labeyrie, L. and Yiou, P. (1996). Macintosh Program performs time-series analysis. *Eos, Trans. Am. Geophys. Union* 77, 379.

Palmer, M. R., Spivack, A. J. and Edmond, J. M. (1987). Temperature and pH controls over isotopic fractionation during absorption of boron marine clay. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 2319–2323.

Palmer, M. R., Pearson, P. N. and Cobb, S. J. (1998). Reconstructing Past Ocean pH-Depth Profiles. *Science*, 282 (5393), 1468-1471.

Palmer, M. R. and Pearson, P. N. (2003). A 23,000-year record of surface water pH and pCO_2 in the western equatorial Pacific Ocean. *Science* 300, 480–482.

Pandolfi, J. M., Connolly, S. R., Marshall, D. J. and Cohen, A. L. (2011). Projecting coral reef futures under global warming and ocean acidification. *Science* 333, 418–422.

Paris, G. (2009). Réponses du système Terre aux perturbations géologiques du cycle du carbone: isotopes du carbone, modélisation et apport des isotopes du bore. Ph. D. thesis, Université Denis Diderot - Paris 7.

Paris, G., Gaillardet, J. and Louvat, P. (2010a). Geological evolution of seawater boron isotopic composition recorded in evaporites. *Geology* 38, 1035–1038.

Paris, G., Bartolini, A., Donnadiou, Y., Beaumont, V. and Gaillardet, J. (2010b). Investigating boron isotopes in a middle Jurassic micritic sequence: Primary vs. diagenetic signal. *Chem. Geol.* 275, 117–126.

Pearson, P. N. (1999). Middle Eocene seawater pH and atmospheric carbon dioxide concentrations. *Science* 284, 1824–1826.

Pearson, P. N. and Palmer, M. R. (2000). Atmospheric carbon dioxide concentrations over the past 60 million years. *Nature* 406, 695–699.

Pelejero, C., Calvo, E., McCulloch, M. T., Marshall, J. F., Gagan, M. K., Lough, J. M. and Opdyke, B. N. (2005). Preindustrial to modern interdecadal variability in coral reef pH. *Science* 309, 2204–2207.

Pelejero, C., Calvo, E. and Hoegh-Guldberg, O. (2010). Paleo-perspectives on ocean acidification. *Trends in Ecol. And Evol.* 25 (6), p332–344.

Pérez, F. F., Mercier, H., Vázquez-Rodríguez, M., Lherminier, P., Velo, A., Pardo, P. C., Rosón, G. and Ríos, A. F. (2013). Atlantic Ocean CO₂ uptake reduced by weakening of the meridional overturning circulation. *Nat. Geosci.* 6, 146–152.

Pons-Branchu, E., Hillaire-Marcel, C., Deschamps, P., Ghaleb, B. and Sinclair, D. J. (2005). Early diagenesis impact on precise U-series dating of deep-sea corals: Example of a 100–200-year old *Lophelia pertusa* sample from the northeast Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 4865–4879.

Provoost, P., van Heuven, S., Soetaert, K., Laane, R. W. P. M. and Middelburg, J. J. (2010). Seasonal and long-term changes in pH in the Dutch coastal zone. *Biogeosciences* 7, 3869–3878.

Purser, A., Larsson, A.I., Thomsen, L. and van Oevelen, D. (2010). The influence of flow velocity and food concentration on *Lophelia pertusa* (Scleractinia) zooplankton capture rates. *J. Exp. Mar. Bio. Ecol.* 395, 55–62.

Purser, A., Orejas, C., Gori, A., Tong, R., Unnithan, V. and Thomsen, L. (2013). Local variation in the distribution of benthic megafauna species associated with cold-water coral reefs on the Norwegian margin. *Cont. Shelf Res.* 54, 37–51.

R Core Team (2012). R: A language and environment for statistical computing. <http://www.r-project.org/>

Raddatz, J., Liebetrau, V., Rüggeberg, A., Hathorne, E., Krabbenhöft, A., Eisenhauer, A., Böhm, F., Vollstaedt, H., Fietzke, J., Lopez Correa, M., et al. (2013). Stable Sr-isotope, Sr/Ca, Mg/Ca, Li/Ca and Mg/Li ratios in the scleractinian cold-water coral *Lophelia pertusa*. *Chem. Geol.* 352, 143–152.

Raddatz, J., Rüggeberg, A., Flögel, S., Hathorne, E.C., Liebetrau, V., Eisenhauer, A. and Dullo, W-C. (2014). The influence of seawater pH on U/Ca ratios in the scleractinian cold-water coral *Lophelia pertusa*. *Biogeosciences*, 11, 1863–1871.

Rae, J. W. B., Foster, G. L., Schmidt, D. N. and Elliott, T. (2011). Boron isotopes and B/Ca ratios in benthic foraminifera: proxies for the deep ocean carbonate system. *Earth Planet. Sci. Lett.* 302, 404–413.

Read, J. (2000). CONVEX-91: water masses and circulation of the Northeast Atlantic subpolar gyre. *Prog. Oceanogr.* 48, 461–510.

Reid, J.L. (1979). On the contribution of the Mediterranean Sea outflow to the Norwegian-Greenland Sea. *Deep Sea Res. Part A. Oceanogr. Res. Pap.* 26, 1199–1223.

Reid, P. C. and Valdés, L. (2011). ICES status report on climate change in the North Atlantic. ICES Cooperative Research Report No. 310. 262 pp.

Reitner, J. (2005). Calcifying extracellular mucus substances (EMS) of *Madrepora oculata* – a first geobiological approach in “Cold - Water Corals and Ecosystems”; Freiwald, A. and Roberts J. M.; eds. Springer, pp. 731 – 744.

Rengstorf A. M., Yesson C., Brown C. & Grehan A. J., 2013. High - resolution habitat suitability modelling can improve conservation of vulnerable marine ecosystems in the deep sea. *Journal of Biogeography* 40:1702-1714.

Resplandy, L., Bopp, L., Orr, J. C. and Dunne, J. P. (2013). Role of mode and intermediate waters in future ocean acidification: analysis of CMIP5 models. *Geophys. Res. Lett.* 40, 3091–3095.

Reynaud, S., Hemming, N. G., Juillet-Leclerc, A. and Gattuso, J-P. (2004). Effect of pCO₂ and temperature on the boron isotopic composition of the zooxanthellate coral *Acropora* sp. *Coral Reefs* 23, 539–546.

Ridgwell, A. and Schmidt, D. N. (2010). Past constraints on the vulnerability of marine calcifiers to massive carbon dioxide release. *Nat. Geosci.* 3, 196–200.

Riding, R. (2006). Cyanobacterial calcification, carbon dioxide concentrating mechanisms, and Proterozoic? Cambrian changes in atmospheric composition. *Geobiology* 4, 299–316.

Ries, J. B., Fike, D. A., Pratt, L. M., Lyons, T. W. and Grotzinger, J. P. (2009). Superheavy pyrite ($^{34}\text{S}_{\text{pyr}} > ^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$) in the terminal Proterozoic Nama Group, southern Namibia: A consequence of low seawater sulfate at the dawn of animal life. *Geology* 37, 743–746.

Ries, J. B., Cohen, A. L. and McCorkle, D. C. (2010). A nonlinear calcification response to CO₂-induced ocean acidification by the coral *Oculina arbuscula*. *Coral Reefs* 29, 661–674.

Ries, J., Gonzalez-Roubaud, C., Douville, E. and Montagna, P. (2012). Ocean pH on the eve of the cambrian radiation. 2012 GSA Annu. Meet. Charlotte, North Carolina, 4-8 Novemb.

Roberts, J. M., Wheeler, A. J. and Freiwald, A. (2006). Reefs of the deep: the biology and geology of cold-water coral ecosystems. *Science* 312, 543–547.

Roberts, J. M., Wheeler, A., Freiwald, A. and Cairns, D. (2009). Cold-water corals: the biology and geology of deep-sea habitats. (Cambridge University Press, New-York).

Robinson, L. F., Adkins, J. F., Scheirer, D. S., Fernandez, D. P., Gagnon, A. and Waller, R. G. (2007). Deep-sea scleractinian coral age and depth distributions in the northwest Atlantic for the last 225,000 years. *Bull. Mar. Sci.* 81, 371–391(21).

Robinson, L. F., Adkins, J. F., Frank, N., Gagnon, A. C., Prouty, N. G., Brendan Roark, E. and van de Flierdt, T. (2013). The geochemistry of deep-sea coral skeletons: A review of vital effects and applications for palaeoceanography. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.*

Rodolfo-Metalpa, R., Houlbrèque, F., Tambutté, É., Boisson, F., Baggini, C., Patti, F. P., Jeffree, R., Fine, M., Foggo, A., Gattuso, J-P., et al. (2011). Coral and mollusc resistance to ocean acidification adversely affected by warming. *Nat. Clim. Chang.* 1, 308–312.

Rogerson, M., Rohling, E.J. and Weaver, P. P. E. (2006). Promotion of meridional overturning by Mediterranean-derived salt during the last deglaciation. *Paleoceanography* 21, PA4101.

Rogerson, M., Colmenero-Hidalgo, E., Levine, R. C., Rohling, E. J., Voelker, A. H. L., Bigg, G. R., Schönfeld, J., Cacho, I., Sierro, F. J., Löwemark, L., et al. (2010). Enhanced Mediterranean-Atlantic exchange during Atlantic freshening phases. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 11, Q08013.

Rohling, E. J. and Bryden, H. L. (1994). Estimating past changes in the Eastern Mediterranean freshwater budget, using reconstructions of sea level and hydrography. *Proc. K. Ned. Akad. van Wet.* 97, 201–217.

Rohling, E. J. (1997). Mutual influencing between the Atlantic Ocean and the Mediterranean Sea during the Quaternary. *Clim. Past Proc. CLIP Meet. Held June 2-7, 1995, Lanzarote Fuerteventura* 141–150.

Rohling, E. J., Abu-Zied, R., Casford, C. S. L., Hayes, A. and Hoogakker, B. A. A. (2009). The Mediterranean Sea: Present and past in “Physical Geography of the Mediterranean Basin”; Woodward, J.; eds. *Oxford Regional Environments*.

Rollion-Bard, C. (2001). Variabilité des isotopes de l’oxygène dans les coraux Porites: développement et implications des microanalyses d’isotopes stables (B, C et O) par sonde ionique. Ph. D. thesis, Institut National de Lorraine, Spécialité Géosciences.

Rollion-Bard, C., Blamart, D., Cuif, J-P. and Juillet-Leclerc, A. (2003a). Microanalysis of C and O isotopes of azooxanthellate and zooxanthellate corals by ion microprobe. *Coral Reefs* 22, 405–415.

Rollion-Bard, C., Chaussidon, M., and France-Lanord, C. (2003b). pH control on oxygen isotopic composition of symbiotic corals. *Earth Planet. Sci. Lett.* 215, 275–288.

Rollion-Bard, C., Vigier, N., Meibom, A., Blamart, D., Reynaud, S., Rodolfo-Metalpa, R., Martin, S., Gattuso, J-P. (2009). Effect of environmental conditions and skeletal ultrastructure on the Li isotopic composition of scleractinian corals. *Earth Planet. Sci. Lett.* 286, 63–70.

Rollion-Bard, C. and Erez, J. (2010). Intra-shell boron isotope ratios in the symbiont-bearing benthic foraminiferan *Amphistegina lobifera*: Implications for $\delta^{11}\text{B}$ vital effects and paleo-pH reconstructions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 1530–1536.

Rollion-Bard, C., Blamart, D., Cuif, J.-P., and Dauphin, Y. (2010). In situ measurements of oxygen isotopic composition in deep-sea coral, *Lophelia pertusa*: Re-examination of the current geochemical models of biomineralization. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 1338–1349.

Rollion-Bard, C., Blamart, D., Trebosc, J., Tricot, G., Mussi, A., and Cuif, J.-P. (2011). Boron isotopes as pH proxy: A new look at boron speciation in deep-sea corals using ^{11}B MAS NMR and EELS. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 1003–1012.

Rosby, T., Ozhigin, V., Ivshin, V. and Bacon, S. (2009). An isopycnal view of the Nordic Seas hydrography with focus on properties of the Lofoten Basin. *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 56, 1955–1971.

Rouis-Zargouni, I. (2010). Evolution paléoclimatique et paléohydrologique de la Méditerranée occidentale au cours des derniers 30 000 ans: contribution des dinokystes et des foraminifères planctoniques. Ph. D. thesis, Faculté des Sciences de Sfax, Tunisie.

Rudels, B., Marnela, M. and Eriksson, P. (2008). Constraints on estimating mass, heat and freshwater transports in the Arctic Ocean: An Exercise in “Arctic–Subarctic Ocean Fluxes. Defining the Role of the Northern Seas in Climate”; Dickson, R. R., Meincke, J. and Rhines, P.; eds. Springer; pp. 315–341.

Rüggeberg, A., Flögel, S., Dullo, W.-C., Hissmann, K., Freiwald, A., (2011). Water mass characteristics and sill dynamics in a subpolar cold-water coral reef setting at Stjærnsund, northern Norway. *Mar. Geol.* 282, 5–12.

Ruhl, M., Bonis, N. R., Reichert, G.-J., Sinninghe Damsté, J. S. and Kürschner, W. M. (2011). Atmospheric carbon injection linked to end-Triassic mass extinction. *Science* 333, 430–434.

Sabatier, P., Reyss, J.-L., Hall-Spencer, J. M., Colin, C., Frank, N., Tisnérat-Laborde, N., Bordier, L. and Douville, E. (2012). ^{210}Pb - ^{226}Ra chronology reveals rapid growth rate of *Madrepora oculata* and *Lophelia pertusa* on world’s largest cold-water coral reef. *Biogeosciences* 9, 1253–1265.

Sabine, C. L., Feely, R. A., Gruber, N., Key, R. M., Lee, K., Bullister, J. L., Wanninkhof, R., Wong, C. S., Wallace, D. W. R., Tilbrook, B., et al. (2004). The oceanic sink for anthropogenic CO_2 . *Science* 305, 367–371.

Saetre, R. (1999). Features of the central Norwegian shelf circulation. *Cont. Shelf Res.* 19, 1809–1831.

Sanchez-Valle, C., Reynard, B., Daniel, I., Lecuyer, C., Martinez, I. and Chervin, J.-C. (2005). Boron isotopic fractionation between minerals and fluids: New insights from in situ high pressure-high temperature vibrational spectroscopic data. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 4301–4313.

- Santana-Casiano, J. M., González-Dávila, M., Rueda, M-J., Llinas, O. and Gonzalez-Davila, E-F. (2007). The interannual variability of oceanic CO₂ parameters in the northeast Atlantic subtropical gyre at the ESTOC site. *Global Biogeochem. Cycles* 21.
- Sanyal, A., Hemming, N. G., Broecker, W. S., Lea, D. W., Spero, H. J. and Hanson, G. N. (1996). Oceanic pH control on the boron isotopic composition of foraminifera: Evidence from culture experiments. *Paleoceanography* 11, 513–517.
- Sanyal, A., Nugent, M., Reeder, R. J. and Bijma, J. (2000). Seawater pH control on the boron isotopic composition of calcite: evidence from inorganic calcite precipitation experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 1551–1555.
- Sanyal, A., Bijma, J., Spero, H. and Lea, D. W. (2001). Empirical relationship between pH and the boron isotopic composition of *Globigerinoides sacculifer*: Implications for the boron isotope paleo-pH proxy. *Paleoceanography* 16, 515–519.
- Saylor, B. Z., Grotzinger, J. P. and Germs, G. J. B. (1995). Sequence stratigraphy and sedimentology of the Neoproterozoic Kuibis and Schwarzrand Subgroups (Nama Group), southwestern Namibia. *Precambrian Res.* 73, 153–171.
- Schlitzer, R. (2012). Ocean Data View. <http://odv.awi.de/>
- Schmidt, G. A., Bigg, G. R. and Rohling, E. J. (1999). Global Seawater Oxygen-18 Database - v1.21. <http://data.giss.nasa.gov/o18data/>
- Schulte, P., Alegret, L., Arenillas, I., Arz, J. A., Barton, P. J., Bown, P. R., Bralower, T. J., Christeson, G. L., Claeys, P., Cockell, C. S., et al. (2010). The Chicxulub asteroid impact and mass extinction at the Cretaceous-Paleogene boundary. *Science* 327, 1214–1218.
- Schuster, U., Watson, A. J., Bates, N. R., Corbiere, A., Gonzalez-Davila, M., Metzl, N., Pierrot, D. and Santana-Casiano, M. (2009). Trends in North Atlantic sea-surface fCO₂ from 1990 to 2006. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 56, 620–629.
- Seki, O., Foster, G. L., Schmidt, D. N., Mackensen, A., Kawamura, K. and Pancost, R. D. (2010). Alkenone and boron-based Pliocene pCO₂ records. *Earth Planet. Sci. Lett.* 292, 201–211.
- Shinjo, R., Asami, R., Huang, K-F., You, C-F. and Iryu, Y. (2013). Ocean acidification trend in the tropical North Pacific since the mid-20th century reconstructed from a coral archive. *Mar. Geol.* 342, 58–64.
- Shirai, K., Kusakabe, M., Nakai, S., Ishii, T., Watanabe, T., Hiyagon, H. and Sano, Y. (2005). Deep-sea coral geochemistry: Implication for the vital effect. *Chem. Geol.* 224, 212–222.
- Sicre, M-A., Siani, G., Genty, D., Kallel, N. and Essallami, L. (2013). Seemingly divergent sea surface temperature proxy records in the central Mediterranean during the last deglaciation. *Clim. Past* 9, 1375–1383.

Siedler, G., Church, J., Gould, J. and Candela, J. (2001). Chapter 5.7 Mediterranean water and global circulation. *Int. Geophys.* 77, 419–XLVIII.

Sierro, F. J., Hodell, D. A., Curtis, J. H., Flores, J. A., Reguera, I., Colmenero-Hidalgo, E., Bárcena, M. A., Grimalt, J. O., Cacho, I., Frigola, J., et al. (2005). Impact of iceberg melting on Mediterranean thermohaline circulation during Heinrich events. *Paleoceanography* 20, PA2019.

Sinclair, D.J., Williams, B. and Risk, M. (2006). A biological origin for climate signals in corals - Trace element “vital effects” are ubiquitous in Scleractinian coral skeletons. *Geophys. Res. Lett.* 33, L17707.

Skagseth, Ø. (2004). Monthly to annual variability of the Norwegian Atlantic slope current: connection between the northern North Atlantic and the Norwegian Sea. *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 51, 349–366.

Skagseth, Ø. and Mork, K. A. (2012). Heat content in the Norwegian Sea, 1995-2010. *ICES J. Mar. Sci.* 69, 826–832.

Skarðhamar, J., Slagstad, D., and Edvardsen, A. (2007). Plankton distributions related to hydrography and circulation dynamics on a narrow continental shelf off Northern Norway. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 75, 381–392.

Skjelvan, I., Olsen, A., Anderson, L. G., Bellerby, R. G. J., Falck, E., Kasajima, Y., Kivimäe, C., Omar, A., Rey, F., Olsson, K. A., et al. (2005). A review of the inorganic carbon cycle of the Nordic Seas and Barents Sea in “The Nordic Seas: An Integrated Perspective”; Drange, H., Dokken, T., Furevik, T., Gerdes, R. and Berger, W.; eds. American Geophysical Union, pp. 157–176.

Skjelvan, I., Falck, E., Rey, F. and Kringstad, S. B. (2008). Inorganic carbon time series at Ocean Weather Station M in the Norwegian Sea. *Biogeosciences* 5, 549–560.

Smith, J. E., Schwarcz, H. P., Risk, M. J., McConnaughey, T. A. and Keller, N. (2000). Paleotemperatures from deep-sea corals: Overcoming “vital effects”. *Palaios* 15, 25–32.

Søiland, H., Prater, M. D. and Rossby, T. (2008). Rigid topographic control of currents in the Nordic Seas. *Geophys. Res. Lett.* 35, L18607.

Spencer Davies, P. (1989). Short-term growth measurements of corals using an accurate buoyant weighing technique. *Mar. Biol.* 101, 389–395.

Spivack, A. J. and Edmond, J. M. (1987). Boron isotope exchange between seawater and the oceanic-crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51 (5), 1033–1043.

Steinacher, M., Joos, F., Frölicher, T. L., Plattner, G-K. and Doney, S.C. (2009). Imminent ocean acidification in the Arctic projected with the NCAR global coupled carbon cycle-climate model. *Biogeosciences* 6, 515–533.

- Stolarski, J. (2003). Three-dimensional micro- and nanostructural characteristics of the scleractinian coral skeleton: A biocalcification proxy. *Acta Palaeontol. Pol.* 48, 497–530.
- Sundby, S. and Drinkwater, K. (2007). On the mechanisms behind salinity anomaly signals of the northern North Atlantic. *Prog. Oceanogr.* 73, 190–202.
- Swart, P. K., Greer, L., Rosenheim, B. E., Moses, C. S., Waite, A. J., Winter, A., Dodge, R. E. and Helmle, K. (2010). The ^{13}C Suess effect in scleractinian corals mirror changes in the anthropogenic CO_2 inventory of the surface oceans. *Geophys. Res. Lett.* 37, L05604.
- Swihart, G.R. (1996). Instrumental techniques for boron isotope analysis in « Boron, Mineralogy, Petrology and Geochemistry » ; Eds. Grew, E. S. and Anovitz, L. M. *Rev. Mineral.* 33, 845–862.
- Swingedouw, D., Braconnot, P., Delecluse, P., Guilyardi, E. and Marti, O. (2006). The impact of global freshwater forcing on the thermohaline circulation: adjustment of North Atlantic convection sites in a CGCM. *Clim. Dyn.* 28, 291–305.
- Tambutté, E., Allemand, D., Zoccola, D., Meibom, A., Lotto, S., Caminiti, N. and Tambutté, S. (2007). Observations of the tissue-skeleton interface in the scleractinian coral *Stylophora pistillata*. *Coral Reefs* 26, 517–529.
- Tambutté S, Michael Holcomb, M., Ferrier-Pagès, C., Reynaud, S., Tambutté, E., Zoccola, D. and Allemand, D. (2011). Coral biomineralization: From the gene to the environment. *J Exp Mar Biol Ecol* 408(1-2):58–78.
- Tans, P., Keeling, R. and Dlugokencky, E. (2014). Trends in Atmospheric Carbon Dioxide NOAA/ESRL/Scripps Institution of Oceanography (available at www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/ and scrippsco2.ucsd.edu/). Last updated April 8th, 2014.
- Thiem, Ø., Ravagnan, E., Fosså, J. H. and Berntsen, J. (2006). Food supply mechanisms for cold-water corals along a continental shelf edge. *J. Mar. Syst.* 60, 207–219.
- Thomas, H., Friederike Prowe, A. E., van Heuven, S., Bozec, Y., de Baar, H. J. W., Schiettecatte, L.-S., Suykens, K., Koné, M., Borges, A. V., Lima, I. D., et al. (2007). Rapid decline of the CO_2 buffering capacity in the North Sea and implications for the North Atlantic Ocean. *Global Biogeochem. Cycles* 21, GB4001.
- Thomas, H., Friederike Prowe, A. E., Lima, I. D., Doney, S. C., Wanninkhof, R., Greatbatch, R. J., Schuster, U. and Corbière, A. (2008). Changes in the North Atlantic Oscillation influence CO_2 uptake in the North Atlantic over the past 2 decades. *Global Biogeochem. Cycles* 22, GB4027.
- Tisnérat-Laborde, N., Poupeau, J. J., Tannau, J-F. and Paterne, M. (2001). Development of a semi-automated system for routine preparation of carbonate samples. *Radiocarbon* 43, 299 – 304.
- Todgham, A. E. and Hofmann, G. E. (2009). Transcriptomic response of sea urchin larvae *Strongylocentrotus purpuratus* to CO_2 -driven seawater acidification. *J. Exp. Biol.* 212, 2579–2594.

Tonarini, S., Pennisi, M., Adorni-Braccesi, A., Dini, A., Ferrara, G., Gonfiantini, R., Wiedenbeck, M. and Gröning, M. (2003), Intercomparison of Boron Isotope and Concentration Measurements. Part I: Selection, Preparation and Homogeneity Tests of the Intercomparison Materials. *Geostandards Newsletter*, 27: 21–39.

Toucanne, S., Jouet, G., Ducassou, E., Bassetti, M-A., Dennielou, B., Angue Minto'o, C.M., Lahmi, M., Touyet, N., Charlier, K., Lericolais, G., et al. (2012). A 130,000-year record of Levantine Intermediate Water flow variability in the Corsica Trough, western Mediterranean Sea. *Quat. Sci. Rev.* 33, 55–73.

Trotter, J., Montagna, P., McCulloch, M., Silenzi, S., Reynaud, S., Mortimer, G., Martin, S., Ferrier-Pagès, C., Gattuso, J-P. and Rodolfo-Metalpa, R. (2011). Quantifying the pH “vital effect” in the temperate zooxanthellate coral *Cladocora caespitosa*: Validation of the boron seawater pH proxy. *Earth Planet. Sci. Lett.* 303, 163–173.

Tudhope, A. W., Chilcott, C. P., McCulloch, M. T., Cook, E. R., Chappell, J., Ellam, R. M., Lea, D. W., Lough, J. M. and Shimmield, G. B. (2001). Variability in the El Niño-Southern Oscillation through a glacial-interglacial cycle. *Science* 291, 1511–1517.

Turley, C. M., Roberts, J. M. and Guinotte, J. M. (2007). Corals in deep-water: will the unseen hand of ocean acidification destroy cold-water ecosystems? *Coral Reefs* 26, 445–448.

Turner, J. V. (1982). Kinetic fractionation of carbon-13 during calcium carbonate precipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 1183–1191.

Ulfssbo, A., Hulth, S. and Anderson, L. G. (2011). pH and biogeochemical processes in the Gotland Basin of the Baltic Sea. *Mar. Chem.* 127, 20–30.

Uppstrom, L. R. (1979). The boron/chlorinity ratio of deep-sea water from the Pacific Ocean. *Deep. Res.* 21, 161–162.

Urey, H. C., Lowenstam, H. A., Epstein, S. and McKinney, C. R. (1951). Measurement of paleotemperatures and temperatures of the upper Cretaceous of England, Denmark, and the southeastern United States. *Bulletin of the Geological Society of America*, 62, 399-416.

Vázquez-Rodríguez, M., Pérez, F. F., Velo, A., Ríos, A. F. and Mercier, H. (2012). Observed acidification trends in North Atlantic water masses. *Biogeosciences* 9, 5217–5230.

Vengosh, A., Chivas, A.R. and McCulloch, M.T. (1989). Direct determination of boron and chlorine isotopes in geological materials by negative thermal-ionization mass spectrometry. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, 79; 333-343.

Vengosh, A., Kolodny, Y., Starinsky, A., Chivas, A.R. and McCulloch, M. T. (1991). Coprecipitation and isotopic fractionation of boron in modern biogenic carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 2901–2910.

Vengosh, A., Starinsky, A., Kolodny, Y., Chivas, A.R. and Raab M. (1992). Boron isotope variations during fractional evaporation of sea water: New constraints on the marine vs. nonmarine debate. *Geology*, 20; 799-802.

Vengosh, A., Kolodny Y. and A.J. Spivack (1998) Boron isotope systematics of ground-water pollution. 'Application of Isotopic Techniques to Investigate Groundwater Pollution', Cooperation Research Program, The International Atomic Energy Agency (IAEA), IAEA-TECDOC-1046, pp. 17-37, October 1998, Vienna.

Venn, A. A., Tambutté, E., Lotto, S., Zoccola, D., Allemand, D. and Tambutté, S. (2009). Imaging intracellular pH in a reef coral and symbiotic anemone. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* ; 106 (39) ; 16574-9

Venn, A., Tambutté, E., Holcomb, M., Allemand, D. and Tambutté, S. (2011). Live tissue imaging shows reef corals elevate pH under their calcifying tissue relative to seawater. *PLoS ONE* 6: e20013.

Venn, A., Tambutté, E., Holcomb, M., Laurent, J., Allemand, D. and Tambutté, S. (2012). Impact of seawater acidification on pH at the tissue-skeleton interface and calcification in reef corals. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 110 (5): 1634-1639.

Vergnaud-Grazzini, C. (1985). Mediterranean Late Cenozoic stable isotope record: Stratigraphic and paleoclimatic implications in "Geological Evolution of the Mediterranean Basin"; Stanley, D. J. and Wezel, F-C.; eds. Springer New York, pp. 413–451.

Veron, J. E. N. (2008). Mass extinctions and ocean acidification: biological constraints on geological dilemmas. *Coral Reefs* 27, 459–472.

Vielzeuf, D., Garrabou, J., Baronnet, A., Grauby, O. and Marschal, C. (2008). Nano to macroscale biomineral architecture of red coral (*Corallium rubrum*). *Am. Mineral.* 93, 1799–1815.

Vikebø, F., Furevik, T., Furnes, G., Kvamstø, N. G. and Reistad, M. (2003). Wave height variations in the North Sea and on the Norwegian Continental Shelf, 1881–1999. *Cont. Shelf Res.* 23, 251–263.

Voelker, A. H. L., Lebreiro, S. M., Schönfeld, J., Cacho, I., Erlenkeuser, H. and Abrantes, F. (2006). Mediterranean outflow strengthening during northern hemisphere coolings: A salt source for the glacial Atlantic? *Earth Planet. Sci. Lett.* 245, 39–55.

Vogl J., Becker D., Birke W., Janisch N., Klingbeil P., Ludwig H.-P., Riebe G., Pritzkow W. and Wermann G. (2002). Zertifiziertes Referenzmaterial BAM-I001, BAM-I002 und BAM-I003, BAM Zertifizierungsbericht.

Vogl. J. (2005). ICP Mass Spectrometry (Ed: S. Nelms), Blackwell Publishing Ltd., Oxford, 2005, p. 147.

Vogl, J. and Rosner, M. (2012). Production and certification of a unique set of isotope and delta reference materials for boron isotope determination in geochemical, environmental and industrial materials. *Geostand. Geoanal. Res.* 36, 161–175.

Wagner, H., Purser, A., Thomsen, L., Jesus, C. C. and Lundälv, T. (2011). Particulate organic matter fluxes and hydrodynamics at the Tisler cold-water coral reef. *J. Mar. Syst.* 85, 19–29.

Wakita, M., Watanabe, S., Watanabe, Y. W., Ono, T., Tsurushima, N. and Tsunogai, S. (2005). Temporal Change of Dissolved Inorganic Carbon in the Subsurface Water at Station KNOT (44°N, 155°E) in the Western North Pacific Subpolar Region. *J. Oceanogr.* 61, 129–139.

Wang, B-S. et al., 2010. Direct separation of boron from Na- and Ca-rich matrices by sublimation for stable isotope measurement by MC-ICP-MS. *Talanta* 82, 1378–1384.

Watson, A. J., Schuster, U., Bakker, D. C. E., Bates, N. R., Corbière, A., González-Dávila, M., Friedrich, T., Hauck, J., Heinze, C., Johannessen, T., et al. (2009). Tracking the variable North Atlantic sink for atmospheric CO₂. *Science* 326, 1391–1393.

Weber, J. N., and Woodhead, P. M. J. (1972). Temperature dependence of oxygen-18 concentration in reef coral carbonates. *J. Geophys. Res.* 77, 463–473.

Wei, G., McCulloch, M.T., Mortimer, G., Deng, W. and Xie, L. (2009). Evidence for ocean acidification in the Great Barrier Reef of Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 2332–2346.

Westphal, C.S., Kahen, K., Rutkowski, W.F., Acon, B.W., Montaser, A., 2004. Demountable direct injection high efficiency nebulizer for inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta B* 59, 353–368.

White, M. and Dorschel, B. (2010). The importance of the permanent thermocline to the cold water coral carbonate mound distribution in the NE Atlantic. *Earth Planet. Sci. Lett.* 296, 395–402.

Wood, H. L., Spicer, J. I. and Widdicombe, S. (2008). Ocean acidification may increase calcification rates, but at a cost. *Proc. Biol. Sci.* 275, 1767–1773.

Wu, H., Guiot, J., Brewer, S. and Guo, Z. (2007). Climatic changes in Eurasia and Africa at the last glacial maximum and mid-Holocene: reconstruction from pollen data using inverse vegetation modelling. *Clim. Dyn.* 29, 211–229.

Xiao, Y. K., Shirodkar, P. V., Zhang, C. G., Wei, H. Z., Liu, W. G., and Zhou, W. J. (2006). Isotopic fractionation of boron in growing corals and its palaeoenvironmental implication. *Curr. Sci.* 90, 414–420.

Xiao, Y. K., Li, S. Z., Wei, H. Z., Sun, A. D., Liu, W. G., Zhou, W. J., Zhao, Z. Q., Liu, C. Q. and Swihart, G. H. (2007). Boron isotopic fractionation during seawater evaporation. *Mar. Chem.* 103, 382–392.

Xiao, S. and Laflamme, M. (2009). On the eve of animal radiation: phylogeny, ecology and evolution of the Ediacara biota. *Trends Ecol. Evol.* 24, 31–40.

Xiao, J., Xiao, Y. K., Liu, C. Q., and Jin, Z. D. (2011). Boron isotope fractionation during brucite deposition from artificial seawater, *Clim. Past*, 7, 693-706.

Xiao, J., Xiao, Y., Jin, Z., Liu, C. and He, M. (2013). Boron isotopic compositions in growing corals from the South China Sea. *J. Asian Earth Sci.* 62, 561–567.

Yamamoto-Kawai, M., McLaughlin, F. A., Carmack, E.C., Nishino, S. and Shimada, K. (2009). Aragonite undersaturation in the Arctic Ocean: effects of ocean acidification and sea ice melt. *Science* 326, 1098–1100.

Yu, J. and Elderfield, H. (2007). Benthic foraminiferal B/Ca ratios reflect deep water carbonate saturation state. *Earth Planet. Sci. Lett.* 258, 73–86.

Yu, J., Foster, G. L., Elderfield, H., Broecker, W. S. and Clark, E. (2010). An evaluation of benthic foraminiferal B/Ca and $\delta^{11}\text{B}$ for deep ocean carbonate ion and pH reconstructions. *Earth Planet. Sci. Lett.* 293 (1-2), 114-120.

Zeebe, R. E., Sanyal, A., Ortiz, J. D. and Wolf-Gladrow, D. A. (2001). A theoretical study of the kinetics of the boric acid–borate equilibrium in seawater. *Mar. Chem.* 73, 113–124.

Zeebe, R. E. and Wolf-Gladrow, D. (2001). *CO₂ in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes* (Elsevier Science).

Zeebe, R. E. (2005). Stable boron isotope fractionation between dissolved B(OH)₃ and B(OH)₄[–]. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 2753–2766.

Zeebe, R. E., and Ridgwell, A. (2011). Past changes in ocean carbonate chemistry in “Ocean Acidification”; Gattuso, J-P. and Hanson, L.; eds. Oxford University Press, pp. 21–40.

Zeebe, R. E. (2012). History of Seawater Carbonate Chemistry, Atmospheric CO₂, and Ocean Acidification. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 40, 141–165.



7 Annexes

7.1 La mesure du pH de l'eau de mer

7.1.1 Définition du pH: le cas particulier du pH de l'eau de mer

Le pH (potentiel d'hydrogène) est un indice permettant de caractériser l'activité de l'ion hydrogène dans une solution. Le pH s'exprime selon une échelle logarithmique de 0 à 14 unités en milieu aqueux, et s'exprime à partir de la formule :

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] \quad \text{Équation 52}$$

L'acidité des océans est donc déterminée par la concentration d'ions hydrogène ; plus il y a de protons, plus les conditions sont acides. Le taux de CO_2 dissout dans les eaux de surface aura donc une forte influence sur l'acidité et le pH des océans (The Royal Society, 2005). Cependant, la concentration $[\text{H}^+]$ ne peut se mesurer que dans les solutions dites « idéales » répondant à la loi théorique d'action de masse. Or, dans les solutions réelles on doit faire référence aux activités (H^+). Cette différence est attribuée à la distance entre les molécules dans une solution qui est d'autant plus forte si celle-ci est riche en ions. Les activités sont donc reliées à la concentration par un coefficient d'activité qui est fortement dépendant de la force ionique I . L'eau de mer, et sa matrice saline, joue un rôle d'un milieu ionique constant vis-à-vis des équilibres entre les espèces mineures, notamment des équilibres acide-base liés au système des carbonates. Sa I est directement proportionnelle à la salinité S :

$$I = 0,02 \cdot S \quad \text{Équation 53}$$

Comme l'eau de mer est une solution riche en sels et donc multi-électrolytique, la détermination des activités des molécules présentes dans le milieu est complexe. Les coefficients d'activité des principaux ions en solution dans l'eau de mer (Na^+ , Ca^{2+} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , etc.) ont été alors déterminés expérimentalement et tabulés pour une salinité 35 et une température de 25°C .

Le pH est souvent pris comme variable principale pour caractériser l'état d'un système chimique. Pour exemple, le degré de dissociation d'un acide faible, tel que l'acide borique ou l'acide carbonique, dépend du pH. Mais c'est une commodité de présentation, sans rapport avec la réalité physique. Aucun processus naturel, aucune expérimentation de laboratoire ne sont capables d'ajouter, ou de retrancher isolément des protons au système étudié. Le pH et ses

variations ne sont jamais la cause, mais la conséquence de phénomènes physiques ou chimiques tels que des variations de températures ou de pression, des apports ou des retraits de matière.

7.1.2 Les échelles de pH adaptées pour la mesure du pH de l'eau de mer

Le pH est un indice permettant de mesurer l'activité de l'ion hydrogène dans une solution. En milieu aqueux, le pH s'exprime selon une échelle logarithmique, dite échelle de pH, de 0 à 14 unités. Il existe différentes échelles de pH. La première se réfère à la concentration effective $[H^+]$ des ions H^+ :

$$pH = pmH = -\log_{10}[H^+] \quad \text{Équation 54}$$

La deuxième se réfère à l'activité, au sens thermodynamique, des ions H^+ :

$$pH = paH = -\log_{10}(H^+) \quad \text{Équation 55}$$

En réalité aucune des deux échelles n'est utilisée, car ni la concentration ni l'activité individuelle des ions H^+ ne sont accessibles à la mesure. Le pH mesuré est dit pH opérationnel. Le pH opérationnel peut être déterminé par un pH-mètre équipé d'électrodes ou par des techniques spectrophotométriques à l'aide d'indicateurs colorés (Dickson et al., 2007).

En fonction de la méthode de mesure du pH, l'IUPAC²³ a défini une série de solutions tampons pour la calibration de la mesure pour une gamme de pH. Ces solutions, notées NBS ou NIST, possèdent une force ionique faible d'environ 0,1, en comparaison avec la force ionique de l'eau de mer qui est approximativement de 0,7. Il n'est donc pas recommandé d'utiliser directement ces solutions pour mesurer le pH de l'eau de mer. En effet, des changements importants au niveau de la force ionique de la solution de calibration et de mesure conduit à des changements du potentiel électrique des électrodes. Dans un pH-mètre classique, une électrode de verre sensible aux ions H^+ est associée à une électrode de référence. Selon la relation théorique de Nernst, la force électromotrice E entre les électrodes est :

$$E = E_0 + \left(\frac{RT}{F}\right) \ln aH \quad \text{Équation 56}$$

²³ IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

E_0 s'élimine en calibrant le pH-mètre avec des étalons de pH préparés selon la norme du « *National Bureau of Standards* » (étalons NBS ou NIST). En pratique, la formule précédente doit contenir un terme supplémentaire appelé potentiel de jonction. Lorsqu'on mesure des échantillons de forces ioniques (I) voisines de celles des étalons NBS ($I < 0,1$ M), les potentiels de jonction se compensent à peu près. Mais lorsque les échantillons ont des forces ioniques élevées, comme l'eau de mer, ce n'est plus le cas. En conséquence, les électrodes ne donnent pas exactement l'activité des ions H^+ . On dit que la mesure est faite dans l'échelle de pH NBS. Pour une eau de mer de salinité 35 et à 25°C, le potentiel de jonction résiduel serait de 4,5 mV, et le décalage est de :

$$pH_{NBS} = paH - 0,076 \quad \text{Équation 57}$$

Pour éliminer le potentiel de jonction, les océanographes utilisent des tampons de pH dilués dans de l'eau de mer artificielle. Ces tampons eaux de mer, pas plus que les classiques étalons NBS, ne sont des étalons absolus de pH. Pour leur attribuer des valeurs de pH précises, il faut les comparer à des étalons primaires dont le pH est connu dans l'absolu (ainsi une solution de HCl à 0,001 mol.kg⁻¹ a un $pm_H = 3,00$). Cependant, une partie des ions H^+ ajoutés lors de la dilution de HCl se trouve captée par les ions SO_4^{2-} pour former l'ion HSO_4^- . Pour contourner cette difficulté on utilise une échelle de pH totale (pH_T) :

$$pH_T = -\log_{10}[H^+]_T \quad \text{Équation 58}$$

L'échelle totale est définie par un milieu contenant des ions sulfate et comprend l'effet des protons libres ($[H^+]_L$) et du sulfate d'hydrogène



$$[H^+]_T = [H^+]_L + [HSO_4^-] = [H^+] \left(1 + \frac{[HSO_4^-]}{[H^+]} \right) \quad \text{Équation 60}$$

Pour une eau de salinité 35 :

$$K' = \frac{[SO_4^{2-}][H^+]}{[HSO_4^-]} \approx 0,083 \text{ mol. kg}^{-1} \quad \text{Équation 61}$$

$$[SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] = [SO_4^{2-}]_T \approx 0,029 \text{ mol. kg}^{-1} \quad \text{Équation 62}$$

L'équation devient :

$$\frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]_T}{([\text{H}^+] + K')}$$
Équation 63

La conversion est donc :

$$\text{pH}_T = \text{pmH} - 0,130$$
Équation 64

L'échelle eau de mer (pH_{SWS} , « *Seawater pH Scale* ») tient compte de l'effet supplémentaire lié à la protonation des ions fluorhydriques :



$$[\text{H}^+]_{\text{SWS}} = [\text{H}^+]_L + [\text{HSO}_4^-] + [\text{HF}]$$
Équation 66

L'avantage de considérer cette complexité ajoutée par les ions F^- dépend de la concentration d'acide fluorhydrique HF dans le milieu. Dans l'eau de mer, l'abondance des ions sulfate est 400 fois plus importante que celle des ions fluorhydriques. En conséquence, pour la plupart des objectifs des mesures de pH de l'eau de mer, la différence entre l'échelle pH_{SWS} et l'échelle pH_T est très faible, de l'ordre de quelques 0,01 unités-pH.

Finalement, une dernière échelle est parfois utilisée pour caractériser le pH de l'eau de mer. Cette échelle, appelée échelle libre, ne tient compte que de l'effet de $[\text{H}^+]_L$ pour la représentation de la totalité de la concentration des ions hydrogène dans la solution. Comme seulement $[\text{H}^+]_T$ ne peut être mesuré, $[\text{H}^+]_L$ doit être estimé à partir de la constante de stabilité de HSO_4^- (K_s^*):

$$[\text{H}^+]_L = [\text{H}^+]_T - [\text{HSO}_4^-] = [\text{H}^+]_T \left(1 + \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{K_s^*} \right)$$
Équation 67

Les trois équations suivantes résument les trois échelles utilisées dans la mesure du pH de l'eau de mer en plus de celle NBS présentée ci-dessus (pH_{NBS}):

$$\text{pH}_L = -\log_{10}[\text{H}^+]_L$$
Équation 68

$$\text{pH}_T = -\log_{10}([\text{H}^+] + [\text{HSO}_4^-]) = -\log_{10}[\text{H}^+]_T$$
Équation 69

$$\text{pH}_{\text{SWS}} = -\log_{10}([\text{H}^+]_L + [\text{HSO}_4^-] + [\text{HF}])$$
Équation 70

Comme l'échelle pH_L omet la contribution des ions sulfate, elle diffère significativement des autres échelles de pH. La différence entre ces échelles de pH est d'environ 0,12 unités de pH, ce qui est plus important que l'incertitude sur la justesse des mesures de pH utilisées en océanographie, en particulier pour la mesure du système de la chimie des carbonates. Il est donc indispensable de préciser l'échelle de pH considéré dans cette étude, ici l'échelle totale ou « *Totale scale* ».

7.1.3 Le suivi temporel du pH de l'eau de mer

Afin de limiter les dommages qui ont déjà affecté les écosystèmes biologiques marins, il est impératif de comprendre sur l'actuel et dans le passé les modalités et la dynamique de l'acidification de l'eau de mer, aux échelles globale, régionale et locale. Le manque de valeurs précises du pH océanique acquises avant les années 1980 et la taille réduite des surfaces océaniques étudiées ne permettent pas d'avoir le recul suffisant pour comprendre et déterminer l'ampleur du changement que l'océan est actuellement en train de subir. Aujourd'hui, la détermination des taux d'acidification se fait grâce à :

- des stations hydrologiques fixes qui mesurent en continu et de manière précise les paramètres du système des carbonates marins, et donc le pH. Les principales et plus opérationnelles depuis les années 1980 sont ALOHA (« *A Long-term Oligotrophic Habitat Assessment* »), inclus dans le programme HOT (« *Hawaii Ocean Time-series* »), BATS (« *Bermuda Atlantic Time series Study* ») et l'Hydrostation S à proximité, ESTOC (« *European Station for Time series in the Ocean Canary Islands* ») et KNOT (« *Kyodo North pacific Ocean Time series* ») (Wakita et al., 2005 ; Bates, 2007 ; Bates et al., 2012 ; Dore et al., 2009 ; Byrne et al., 2010 ; Santana-Casiano et al., 2007 ; González-Dávila et al., 2010). Dans l'océan Atlantique Nord, les enregistrements de pH de la mer d'Islande et le suivi de la qualité des eaux de la mer du Nord par le gouvernement hollandais ont été mis en place en 1985 et 1975, respectivement (Olafsson et al., 2009 ; Provoost et al., 2010 ; Beare et al., 2013) (Figure 158) ;
- la mesure des paramètres du système des carbonates à bord qui permet de comparer les valeurs sur des trajets empruntant le même parcours (Byrne et al., 2010 ; Midorikawa et al., 2012 ; Vázquez-Rodríguez et al., 2012) ;
- des bouées hydrographiques²⁴ (« *moorings* ») dispersées dans la plupart des océans, qui enregistrent les perturbations chimiques du système des carbonates et ne permettent ni de mesurer ni de calculer directement le pH de l'eau de mer. La

²⁴ (<http://www.pmel.noaa.gov/co2/story/Open+Ocean+Moorings>)

station *Ocean Weather Station P/line P* dans l'océan Pacifique Nord-Est est la première station mise en place pour suivre de façon continue les flux de CO_2 ²⁵ et, depuis 2007, le pH de surface (Emerson et al., 2011) ;

- des navires commerciaux ayant été équipés pour réaliser la mesure des paramètres (température, salinité et des paramètres de la chimie des carbonates comme la pCO_2 de l'eau de mer) de l'eau de mer qui permettent de fournir des données sur de vastes régions et établir ainsi des changements temporels (Watson et al., 2009) ;
- d'autres stations avec des mesures discontinues du système des carbonates permettent également d'estimer les changements interannuels de CO_2 de l'eau de mer de surface et les flux d'échange entre l'atmosphère et l'océan (Olsen et al., 2003 ; Sabine et al., 2004 ; Friis et al., 2005 ; Yoshikawa-Inoue et Hisayuki-Ishii, 2005 ; Ishii et al., 2011).

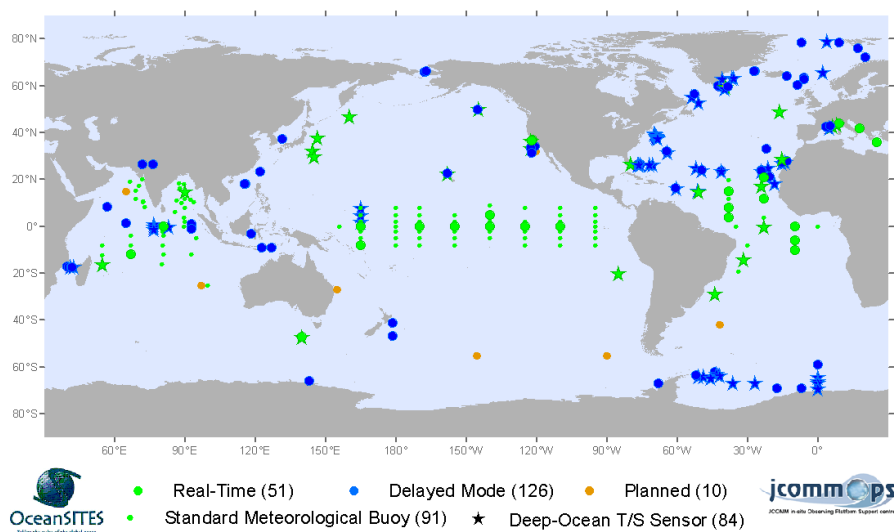


Figure 158 : Réseau mondial Oceansites de stations océanographiques mesurant des douzaines de variables océanographiques, météorologiques, chimiques et biologiques et effectuant un suivi de toute la colonne d'eau. Ces stations permettent en particulier de mesurer les paramètres de la chimie des carbonates (par exemple les concentrations ou le pH) et l'acidification de l'océan. Ces stations sont équipées, dans la mesure du possible, de capteurs automatiques et de systèmes de télécommunication qui permettent de réaliser des mesures à très haute résolution temporelle et de recevoir les informations en temps réel (gros points verts, contrairement aux stations qui ne sont pas équipées du transfert de données en temps réel, représentées par des points bleus). Les stations qui vont être créées dans un futur proche (points orange), ainsi que les bouées (« mooring ») (petits points verts) sont également illustrées. Les étoiles indiquent les stations qui réalisent des mesures en profondeur (<http://www.oceansites.org/>).

²⁵ <http://www.pmel.noaa.gov/stn/P/>.

Dans l'océan Atlantique Nord-Est, deux expériences de monitoring ont été menées pendant les dernières années. La première, au sud d'Islande, mesure la $p\text{CO}_2$ et le DIC jusqu'à une profondeur de 1800 m (Olafsson et al., 2009). La deuxième regroupe un ensemble de stations dont les mesures de pH ont été réalisées dans le cadre du suivi de la qualité des eaux de la mer du Nord par le gouvernement hollandais (Provoost et al., 2010 ; Beare et al., 2013). Ces études mettent en évidence la difficulté de réaliser des expériences de monitoring dans les régions à haute latitude en raison de la saisonnalité plus marquée qu'en milieu tropical (Olafsson et al., 2009 ; Provoost et al., 2010 ; Beare et al., 2013). De plus, le faible nombre des enregistrements de pH dans certaines régions et dans les eaux intermédiaires ou profondes de l'océan limitent notre recul sur les changements de pH à échelle régionale.

7.1.4 La mesure du pH par spectrophotométrie

La méthode spectrophotométrique mesure la déprotonation d'un indicateur coloré, généralement le pourpre de méta-crésol (Dickson, 2007) ou encore le bleu de thymol. Cette procédure fait objet d'une Standardisation Opérationnelle SOP6b (Dickson, 2007). Cette méthode permet la détermination du pH de l'eau de mer en échelle totale par spectrophotométrie, à travers l'ajout d'un indicateur coloré. Cette méthode a été mise en place à bord des navires océanographiques Pourquoi Pas ? et Thalassa (Génavir, Ifremer) respectivement pendant les missions BOBECO et ICE-CTD. Pendant la mission BOBECO, les mesures de pH ont été réalisées par Eric Douville et moi-même. Pendant la mission ICE-CTD, les mesures de pH ont été réalisées par Louise Bordier et François Thil (LSCE). La méthode n'a pas été automatisée (Bellerby et al., 1995), car l'objectif était de documenter les valeurs de pH pour l'océan atlantique profond à proximité des récifs coralliens profonds et à partir d'échantillons d'eau de mer qui sont récoltés par le ROV de façon ponctuelle (Figure 43).

La procédure SOP6b emploie l'indicateur coloré de type sulfone phtaléine, pourpre de méta-crésol, mais d'autres indicateurs comme le bleu de thymol (Figure 159) ont aussi été employés par ailleurs (Zhang and Byrne, 1996). Ces deux indicateurs ont systématiquement été utilisés pour déterminer le pH de l'eau de mer lors des missions océanographiques.

Le matériel nécessaire est :

- des cellules spectrophotométriques hermétiques en verre optique de 10 cm de longueur et 1 cm de largeur ;
- une micropipette pour ajouter l'indicateur coloré à l'échantillon ;

- un spectrophotomètre équipé d'un système de contrôle de température à $25 \pm 0,1$ °C de la cellule spectrophotométrique. De plus, pour obtenir une stabilité et sensibilité plus importante lors de la mesure spectrophotométrique, il est conseillé d'utiliser un spectrophotomètre à double faisceau ;
- un bain d'incubation à $25 \pm 0,1$ °C, qui permet de maintenir la température d'environ une douzaine de cellules spectrophotométriques hermétiques ;
- et l'indicateur coloré qui doit être concentré au moins à 2 mmol.dm^{-3} et présenter un pH de $7,9 \pm 0,1$ unités de pH_T. Cette valeur doit correspondre à la valeur de pH des échantillons à mesurer, dans ce cas l'eau de mer. Pour le pourpre de méta-crésol, son rapport d'absorbance doit être :

$$\frac{A_1}{A_2} = 1,6$$

Équation 71

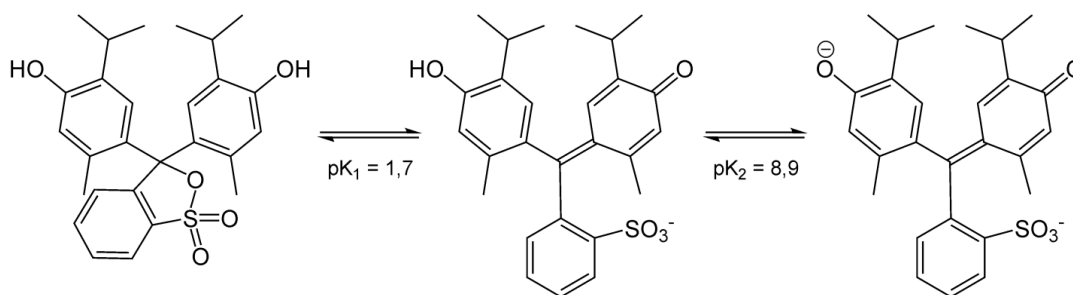


Figure 159 : Changement de spéciation du bleu de thymol en fonction du pH.

En effet, le principe de cette technique repose sur le fait que les différentes spéciations de l'indicateur coloré sont caractérisées par des spectres d'absorptions différents. La réaction d'intérêt pour la mesure du pH de l'eau de mer de l'indicateur coloré pourpre de méta-crésol est la deuxième dissociation :



où I représente l'indicateur coloré, qui est présent à une faible concentration dans l'échantillon d'eau de mer. La concentration totale d'ions hydrogène et donc le pH est déterminée à partir de l'équation suivante :

$$\text{pH} = \text{pK}(\text{HI}^{-}) + \log_{10} \frac{[\text{I}^{2-}]}{[\text{HI}^{-}]} \quad \text{Équation 73}$$

A une longueur d'onde déterminée (λ), l'absorbance (A_λ) dans une cellule spectrophotométrique est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$\frac{A_\lambda}{l} = \varepsilon_\lambda(HI^-)[HI^-] + \varepsilon_\lambda(I^{2-})[I^{2-}] + B_\lambda + e \quad \text{Équation 74}$$

B_λ : Blanc de la mesure spectrophotométrique (réalisée à une longueur d'onde où l'indicateur coloré n'absorbe pas).

e : erreur instrumentale due au bruit de fond

ε_λ : Coefficients d'extinction molaire, disponibles dans la littérature.

Tableau 14 : Valeurs des coefficients d'extinction pour l'indicateur coloré pourpre de méta-crésol (Dickson, 2007) et pour le bleu de thymol (Zhang and Byrne, 1996).

| Pourpre de méta-crésol | | Bleu de thymol | |
|---|---------|---|--------|
| $\varepsilon_1(HI^-)/\varepsilon_2(HI^-)$ | 0,00691 | $\varepsilon_1(HI^-)/\varepsilon_2(HI^-)$ | 0,0035 |
| $\varepsilon_1(I^{2-})/\varepsilon_2(HI^-)$ | 2,222 | $\varepsilon_1(I^{2-})/\varepsilon_2(HI^-)$ | 2,3856 |
| $\varepsilon_2(I^{2-})/\varepsilon_2(HI^-)$ | 0,1331 | $\varepsilon_2(I^{2-})/\varepsilon_2(HI^-)$ | 0,1389 |

Tableau 15 : Longueurs d'onde utilisées pour la mesure de A_1 et A_2 pour les indicateurs colorés pourpre de méta-crésol (Dickson, 2007) et le bleu de thymol (Zhang and Byrne, 1996).

| Pourpre de méta-crésol | | Bleu de thymol | |
|--------------------------|-------|--------------------------|-------|
| λ_1 | 578nm | λ_1 | 596nm |
| λ_2 | 434nm | λ_2 | 435nm |
| λ_{blanc} | 730nm | λ_{blanc} | 730nm |

En faisant l'hypothèse qu'il n'y a pas d'erreur expérimentale ou de biais instrumental, le blanc B_λ peut être soustrait facilement, et lorsque seulement deux longueurs d'onde (1 et 2) sont utilisées, la détermination du rapport $[I^{2-}]/[HI^-]$ devient :

$$\frac{[I^{2-}]}{[HI^-]} = \frac{\left(\frac{A_1}{A_2} \frac{\varepsilon_1(HI^-)}{\varepsilon_2(I^{2-})}\right)}{\left(\frac{\varepsilon_1 I^{2-}}{\varepsilon_2 HI^-}\right) - \frac{(A_1/A_2)\varepsilon_2(I^{2-})}{\varepsilon_2(HI^-)}} \quad \text{Équation 75}$$

Le pH peut être calculé alors avec l'équation suivante :

$$pH = pK_2 + \log_{10} \left(\frac{\left(\frac{A_1}{A_2} \frac{\varepsilon_1(HI^-)}{\varepsilon_2(I^{2-})}\right)}{\left(\frac{\varepsilon_1 I^{2-}}{\varepsilon_2 HI^-}\right) - \frac{(A_1/A_2)\varepsilon_2(I^{2-})}{\varepsilon_2(HI^-)}} \right) \quad \text{Équation 76}$$

où pK_2 est la constante de dissociation des espèces HI^- (exprimée en échelle totale, moles par kg de solution, $\text{mol.kg}_{\text{sol}}^{-1}$).

7.1.5 La qualité des mesures spectrophotométriques mises en œuvre pendant les missions BOBECO et ICE-CTD

Pour vérifier les valeurs de pH obtenues pendant les campagnes à la mer, les résultats des mesures spectrophotométriques de pH réalisées à bord ont été comparés à ceux obtenus sur quelques échantillons d'eau de mer après mesure des paramètres du système des carbonates marins AT et TCO_2 par le Service National SNAPCO2 de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI) à Paris.

L'ensemble des mesures de pH réalisées pendant BOBECO et ICE-CTD par spectrophotométrie est en très bon accord avec les données de pH déduites des mesures SNAPOCO2. A l'exception d'une valeur (0,014), l'écart entre les deux méthodes est inférieur ou égal à 0,01 unités de pH_T (Tableaux 15 et 16). D'autre part, à l'exception de quelques valeurs obtenues pendant la mission ICE-CTD, la comparaison des mesures obtenues avec les différents indicateurs colorés ne montre pas de grande différence avec un écart type (2σ) inférieur à 0,016 unités de pH_T (Figure 160, Tableaux 15 et 16). Les données de pH_T mesurées pendant les campagnes BOBECO et ICE-CTD et discutées dans le cadre de ce travail doctoral sont présentées avec une incertitude analytique large de 0,02 unités de pH_T (2σ). Cette incertitude de la mesure de pH à bord peut être due à la différence de pH entre l'échantillon et l'indicateur ajouté, la température de la cuve spectrophotométrique, la température de l'échantillon, ou ajoutée, la température de la cuve spectrophotométrique, la température de l'échantillon, ou encore la précision et la stabilité du spectrophotomètre (Dickson et al., 2007). Cependant, il semble que la variabilité liée au spectrophotomètre est négligeable (Dickson et al., 2007). L'incubateur des échantillons a constamment été maintenu à 25°C, et en cas de mauvais fonctionnement (sous-estimation ou surestimation de la température indiquée) cette différence devrait être constante pour tous les échantillons mesurés. Les mesures SNAPOCO2 tendent à montrer que la régulation de la température à 25°C est réalisée correctement. Les sources principales d'erreurs analytiques dans les mesures de pH pendant les missions sont donc la température de la chambre de mesure du spectrophotomètre qui n'était pas thermorégulée mais aussi la différence de pH_T obtenue selon l'indicateur coloré utilisé.

Pour les échantillons d'eau de mer prélevés à proximité des coraux *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* lors des deux missions, une source d'erreur supplémentaire est apportée par l'estimation des valeurs d'alcalinité totale pour les échantillons (Tableaux 15 et 16). Comme les

mesures d'alcalinité totale n'ont pas été systématiquement réalisées par le service SNAPOCO2, cette valeur a été estimée à partir de la base de données CARINA (Figure 161). La régression linéaire de toutes les valeurs d'alcalinité qui y sont répertoriées avec la salinité permet d'estimer l'alcalinité totale des échantillons d'eau de mer à partir de leur salinité qui, elle, a été mesurée de façon continue par le ROV (Tableaux 15 et 16).

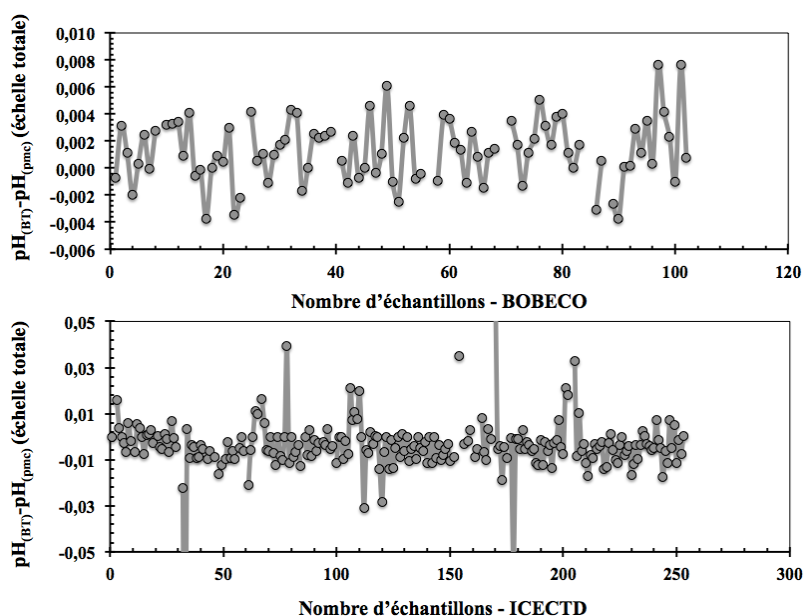


Figure 160 : Différence entre le pH_T obtenu via la mesure spectrophotométrique du bleu de thymol (pH_(BT)) et du pourpre de métacrésol (pH_(pmc)) pour les missions BOBECO (en haut) et ICE-CTD (en bas). La différence entre les deux mesures est d'environ $\pm 0,004$ unités de pH pour la mission BOBECO et $\pm 0,01$ unités de pH pour la mission ICE-CTD (Tableaux 16 et 17).

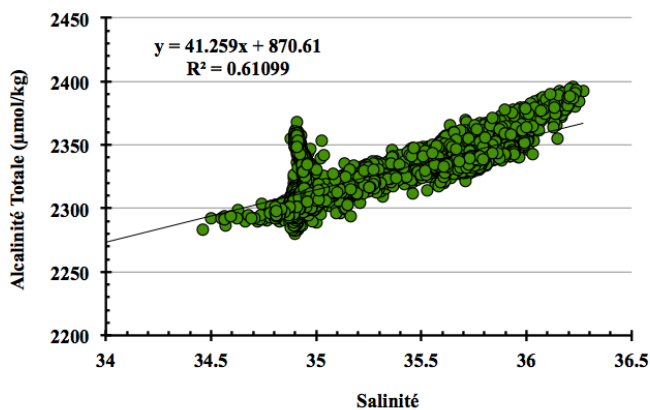


Figure 161 : Valeurs d'alcalinité reportées dans la base de données de CARINA. La régression linéaire suite à la relation alcalinité totale et salinité a été utilisée pour estimer l'alcalinité des échantillons d'eau de mer dont le pH a été mesuré par spectrophotométrie au cours des missions BOBECO (2011) et ICE-CTD (2012).

Tableau 16 : Tableau de synthèse des valeurs de pH_T *in situ* et d'alcalinité totale et des incertitudes associées obtenues pour les eaux de mer collectées pendant la mission BOBECO (2011). Δ correspond à la différence entre l'alcalinité déterminée par les bases de données en fonction du pH mesuré par spectrophotométrie et l'alcalinité totale mesurée par le laboratoire SNAPOCO2, puis au pH mesuré par spectrophotométrie et le pH déterminé par le laboratoire SNAPOCO2.

| Nom | Température (°C) | Salinité | Profondeur (m) | Alcalinité Totale (SNAPOCO2) | Alcalinité Totale (CARINA) | Δ | pH_T (mesure) | pH_T (SNAPOCO2) | Δ | Ecart type attribué à la mesure de pH |
|-------|------------------|----------|----------------|------------------------------|----------------------------|----------|-----------------|-------------------|----------|---------------------------------------|
| ED-01 | 10,52 | 35,64 | 628,21 | 2353,1 | 2336,8506 | 16,2 | 7,993 | 7,998 | 0,005 | - |
| ED-02 | 10,52 | 35,64 | 628,21 | 2352,2 | 2336,8506 | 15,3 | 7,993 | 7,988 | -0,006 | - |
| ED-03 | 16,30 | 35,57 | 10 | 2343,5 | 2334,12 | 9,4 | 8,086 | 8,084 | -0,003 | 0,010 |
| ED-04 | 14,00 | 35,49 | 10 | 2341,8 | 2330,43 | 11,4 | 8,093 | 8,103 | 0,009 | 0,003 |
| ED-05 | 16,30 | 35,57 | 10 | 2346,0 | 2334,12 | 11,9 | 8,086 | 8,090 | 0,004 | 0,010 |
| ED-06 | 16,30 | 35,57 | 10 | 2344,1 | 2334,12 | 10,0 | 8,086 | 8,087 | 0,001 | 0,010 |
| ED-07 | 14,00 | 35,49 | 10 | 2337,1 | 2330,43 | 6,7 | 8,093 | 8,102 | 0,008 | 0,003 |
| ED-08 | 14,00 | 35,49 | 10 | 2336,6 | 2330,43 | 6,2 | 8,093 | 8,103 | 0,009 | 0,003 |
| ED-09 | 14,00 | 35,49 | 10 | 2336,5 | 2330,43 | 6,1 | 8,093 | 8,099 | 0,005 | 0,003 |
| ED-10 | 12,80 | 35,35 | 10 | 2329,3 | 2325,01 | 4,3 | 8,098 | 8,105 | 0,007 | 0,001 |
| ED-11 | 12,80 | 35,35 | 10 | 2329,9 | 2325,01 | 4,9 | 8,098 | 8,107 | 0,009 | 0,001 |
| ED-12 | 12,80 | 35,35 | 10 | 2330,6 | 2325,01 | 5,6 | 8,098 | 8,107 | 0,009 | 0,001 |
| ED-13 | 12,80 | 35,35 | 10 | 2329,2 | 2325,01 | 4,2 | 8,098 | 8,106 | 0,008 | 0,001 |
| ED-15 | 16,80 | 35,63 | 10 | 2347,6 | 2336,35 | 11,2 | 8,076 | 8,084 | 0,008 | 0,002 |
| ED-16 | 16,80 | 35,63 | 10 | 2347,0 | 2336,35 | 10,6 | 8,076 | 8,084 | 0,007 | 0,002 |
| ED-17 | 16,80 | 35,63 | 10 | 2346,9 | 2336,35 | 10,5 | 8,076 | 8,085 | 0,008 | 0,002 |
| ED-18 | 16,80 | 35,63 | 10 | 2345,8 | 2336,35 | 9,4 | 8,076 | 8,084 | 0,008 | 0,002 |
| ED-19 | 16,60 | 35,48 | 10 | 2344,8 | 2330,27 | 14,5 | 8,069 | 8,076 | 0,007 | 0,001 |
| ED-20 | 16,60 | 35,48 | 10 | 2344,9 | 2330,27 | 14,6 | 8,069 | 8,077 | 0,008 | 0,001 |
| ED-21 | 16,60 | 35,48 | 10 | 2344,7 | 2330,27 | 14,4 | 8,069 | 8,076 | 0,007 | 0,001 |

| | | | |
|--------------------------|------|--------------------------|-------|
| Médiane | 10,3 | Médiane | 0,007 |
| Moyenne | 9,87 | Moyenne | 0,006 |
| Ecart type (2σ) | 9 | Ecart type (2σ) | 0,008 |
| | 7,72 | | |
| | 6 | | |

Tableau 17 : Tableau de synthèse des valeurs de pH_T *in situ*, de l'alcalinité totale et des incertitudes associées obtenues pour les eaux de mer collectées pendant de la mission ICE-CTD (2012). Δ correspond à la différence entre l'alcalinité déterminée par les bases de données en fonction du pH mesuré par spectrophotométrie et l'alcalinité totale mesurée par le laboratoire SNAPOCO2, puis au pH mesuré par spectrophotométrie et le pH déterminé par le laboratoire SNAPOCO2.

| Nom | Température (°C) | Salinité | Profondeur (m) | Alcalinité Totale ($\mu\text{mol.kg}^{-1}$) (SNAPOCO2) | Alcalinité Totale ($\mu\text{mol.kg}^{-1}$) (CARINA) | Δ | pH_T (mesure) | pH_T (SNAPOCO2) | Δ | Ecart type attribué à la mesure de pH |
|-------|------------------|----------|----------------|--|--|----------|-----------------|-------------------|----------|---------------------------------------|
| E0-01 | 6,36 | 35,12 | 650 | 2317 | 2320 | 2,8 | 7,981 | 7,978 | 0,002 | 0,005 |
| E0-02 | 11,75 | 34,97 | 5 | 2320 | 2313 | -6,2 | 8,211 | 8,209 | 0,002 | 0,009 |
| E0-04 | 8,59 | 35,24 | 40 | 2319 | 2325 | 5,2 | 8,044 | 8,043 | 0,001 | 0,004 |
| E0-05 | 4,88 | 35,07 | 817 | 2313 | 2318 | 4,5 | 8,014 | 8,011 | 0,003 | 0,004 |
| E0-06 | 7,78 | 35,21 | 125 | 2327 | 2323 | -3,4 | 8,035 | 8,036 | -0,001 | 0,005 |
| E0-07 | 9,23 | 35,26 | 50 | 2324 | 2325 | 1,0 | 8,065 | 8,065 | -0,000 | 0,006 |
| E0-10 | 9,46 | 35,25 | 30 | 2317 | 2325 | 8,2 | 8,101 | 8,096 | 0,005 | 0,014 |
| E0-11 | 4,68 | 35,02 | 700 | 2314 | 2316 | 1,2 | 8,031 | 8,029 | 0,002 | 0,013 |
| E0-13 | 9,86 | 35,25 | 30 | 2318 | 2325 | 7,1 | 8,085 | 8,086 | -0,001 | 0,007 |
| E0-20 | 9,05 | 35,07 | 50 | 2314 | 2318 | 3,6 | 8,070 | 8,073 | -0,002 | 0,006 |
| E0-25 | 5,67 | 35,08 | 771 | 2314 | 2318 | 4,0 | 7,979 | 7,978 | 0,002 | 0,009 |
| E0-26 | 8,39 | 35,08 | 40 | 2308 | 2318 | 10,2 | 8,064 | 8,066 | 0,002 | 0,016 |
| E0-27 | 11,30 | 35,16 | 30 | 2313 | 2321 | 8,5 | 8,064 | 8,063 | 0,001 | 0,015 |
| E0-28 | 11,61 | 35,01 | 4 | 2303 | 2315 | 12,5 | 8,319 | 8,305 | 0,003 | 0,007 |
| E0-29 | 8,30 | 35,15 | 103 | 2324 | 2321 | -2,6 | 8,053 | 8,052 | -0,001 | 0,002 |
| E0-30 | 7,77 | 35,2 | 150 | 2319 | 2323 | 3,8 | 8,021 | 8,021 | -0,000 | 0,002 |
| E0-32 | 8,91 | 35,2 | 50 | 2317 | 2323 | 6,0 | 8,057 | 8,058 | 0,005 | 0,000 |
| E0-35 | 3,40 | 35,01 | 1503 | 2308 | 2315 | 7,0 | 7,992 | 7,985 | 0,002 | 0,005 |
| E0-36 | 7,89 | 35,19 | 360 | 2324 | 2323 | -1,8 | 8,021 | 8,031 | -0,001 | 0,010 |
| E0-39 | 9,57 | 34,92 | 50 | 2311 | 2311 | 0,1 | 8,067 | 8,078 | -0,002 | 0,003 |
| E0-42 | 13,61 | 35,01 | 7 | 2312 | 2315 | 2,9 | 8,113 | 8,121 | -0,001 | 0,002 |
| E0-44 | 8,78 | 35,5 | 1000 | 2352 | 2335 | -16,2 | 7,944 | 7,959 | 0,014 | 0,002 |
| E0-45 | 8,54 | 35,33 | 650 | 2327 | 2328 | 1,4 | 7,947 | 7,945 | 0,001 | 0,014 |
| E0-46 | 15,97 | 35,94 | 20 | 2356 | 2353 | -2,1 | 8,122 | 8,121 | -0,000 | 0,007 |
| E0-46 | 15,97 | 35,94 | 20 | 2356 | 2353 | -2,1 | 8,122 | 8,121 | -0,000 | 0,007 |

| | | | |
|--------------------------|-------|--------------------------|--------|
| Médiane | 2,49 | Médiane | 0,000 |
| Moyenne | 0,79 | Moyenne | -0,001 |
| Ecart type (2σ) | 17,07 | Ecart type (2σ) | 0,011 |

7.2 La mesure du rapport isotopique du bore

7.2.1 Les standards analytiques employés dans la mesure du rapport isotopique du bore

Les standards certifiés NBS SRM 951 et NBS SRM 952 :

Le standard de référence NBS SRM 951 est la référence internationale pour les isotopes du bore, et par convention, présente une composition isotopique $\delta^{11}\text{B} = 0\text{‰}$ (Catanzaro et al., 1970). Celui-ci, constitué d'acide borique $\text{B}(\text{OH})_3$, est synthétisé à partir d'un borax du lac de Searles (Californie) purifié. Son rapport $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ est $4,04362 \pm 0,00137$ (Catanzaro et al., 1970). Un autre standard de référence NBS SRM 952 est enrichi en ^{10}B de rapport isotopique $0,053199 \pm 0,000032$ et sa valeur en notation delta est $-986,84 \text{‰}$. A remarquer que ces deux standards n'ont pas de matrice carbonatée (comme le cas des standards de coraux) ou ionique (comme le cas de l'eau de mer).

L'eau de mer de l'océan Atlantique NASS (NASS2 et NASS6) :

L'eau de mer a souvent été utilisée comme standard dans la mesure isotopique du bore en raison de sa concentration (Lee et al., 2010) et de son rapport isotopique en bore (Spivack et Edmond, 1987 ; Foster et al., 2010), considérés homogènes dans l'océan et constants sur les derniers millions d'années (Lemarchand et al., 2002a). Récemment, le Conseil National de Recherches du Canada (NRC, « *National Research Council of Canada* ») distribue l'eau de mer de référence NASS, qui est issue de l'océan Atlantique Nord. Au cours de cette thèse, l'eau de mer de référence NASS2 a été utilisée jusqu'à épuisement du stock au LSCE avant d'utiliser la NASS de référence actuellement commercialisée, la NASS6. Celle-ci a été pompée en 2007 dans la crique Sandy Cove, en Nouvelle Ecosse, Etats-Unis. Avant sa commercialisation, l'eau a été filtrée plusieurs fois à $0,45 \mu\text{m}$ puis acidifiée et irradiée dans le but d'éliminer des agents biologiques. La salinité de la NASS6 est de 33,5 et sa densité de $1,024 \text{ g.ml}^{-1}$. La NASS6 a été certifiée pour certains éléments traces. Cependant, aucune valeur certifiée n'a été proposée ni pour la teneur en bore ni pour sa composition isotopique, ni pour la teneur d'autres éléments traces et majeurs comme l'uranium, le magnésium ou le lithium.

Les standards NASS2 et NASS6 n'étant pas certifiés, leur valeur a été attribuée à partir de mesures d'échantillons d'eau de mer naturels non commercialisés. Ainsi, la valeur de $39,61 \pm 0,20\text{‰}$ (2σ) (ou $39,61 \pm 0,04\text{‰}$ en tenant compte deux fois de l'erreur standard), établie à partir

d'une trentaine d'échantillons d'eau de mer provenant des océans Atlantique, Pacifique et Austral et de la mer Méditerranée (Foster et al., 2010) a été prise comme valeur de référence. Un récent exercice d'inter-comparaison entre plusieurs laboratoires a récemment évalué la valeur de l'eau de mer à $39,65 \pm 0,41\text{‰}$ (2σ) (Foster et al., 2013).

Les standards carbonatés JCp-1 et JCt-1 ;

Les standards JCp-1 et JCt-1 sont des poudres de carbonate biogénique préparées et distribuées par le GSJ (« *Geological Survey of Japan* »). Le JCp-1 est un corail tropical *Porites* fossile provenant de l'Ile Ishigaki (24°N 124°E) (Japon). Le JCt-1 a été préparé à partir d'un échantillon fossile de *Tridacnia gigas* prélevé à proximité de l'Ile Kume (26°N, 126°E) (Japon). La préparation et la composition minéralogique des deux matériaux d'aragonite, qui a été vérifiée par Diffraction de Rayons X, sont décrites par Okai et al. (2002).

Comme pour l'eau de mer NASS, les standards JCp-1 et JCt-1 ne sont pas certifiés pour la concentration élémentaire et la composition isotopique du bore. En revanche, la composition chimique de ces standards (éléments majeurs et certains éléments traces) a été publiée (Okai et al., 2002 ; Inoue et al., 2004 ; Hathorne et al., 2013a) (Tableau 17). Pour pouvoir utiliser ces standards carbonatés comme véritables références, un exercice international d'inter-comparaison entre laboratoires a récemment été réalisé (Hathorne et al., 2013a) pour préciser certains rapports élémentaires (Sr/Ca, Mg/Ca, U/Ca, Ba/Ca, B/Ca ou Li/Ca). Ces rapports sont utilisés en paléocéanographie comme traceurs géochimiques de la température ou encore du système carbonaté des océans. De même, un exercice similaire est en cours pour qualifier ces poudres carbonatées en isotopie du bore. Les valeurs isotopiques du bore obtenues au LSCE ont été de $24,30 \pm 0,10 \text{‰}$ (2σ , $n = 15$) pour le standard JCp-1 et $16,31 \pm 0,17 \text{‰}$ (2σ , $n = 15$) pour le standard JCt-1 (E. Douville, communication personnelle). Ces valeurs sont conformes et comparables à celles précédemment publiées pour le JCp-1 : $24,25 \pm 0,08 \text{‰}$ (2σ) (Ishikawa et Nagaishi, 2011), $24,42 \pm 0,10 \text{‰}$ (2σ) (Dissard et al., 2012) and $24,5 \pm 0,25 \text{‰}$ (2σ) (Douville et al., 2010). Pour JCt-1, il n'existe actuellement pas de valeur publiée. Cependant, des valeurs internes du LSCE suggèrent une valeur moyenne de $16,30 \pm 0,25 \text{‰}$ (2σ) en accord avec la valeur obtenue au LSCE pour l'exercice d'inter-comparaison en cours.

L'intérêt majeur de ces standards est, d'une part, leur matrice d'aragonite biogénique, qui est similaire à celle des coraux profonds étudiés. D'autre part, leur valeur isotopique se distribue entre la valeur du standard NBS SRM 951 (0 ‰) (Catanzaro et al., 1970) et celle de l'eau de mer (39,61 ‰) (Foster et al., 2010). Enfin, le JCp-1 présente l'avantage d'avoir une composition élémentaire homogène (Inoue et al., 2004 ; Hathorne et al., 2013a) et une concentration (~ 48

ppm) puis une composition isotopique en bore (24,3 ‰) proches de celles des coraux profonds étudiés pendant cette thèse (70 à 100 ppm ; 23 à 29 ‰).

Tableau 18 : Concentrations élémentaires des standards carbonatés JCp-1 et JCt-1 issues des études de Inoue et al. (2004) et de l'exercice d'inter-comparaison de Hathorne et al. (2013). *Unités : mM/M (Sr/Ca, Mg/Ca) ; μ M/M (U/Ca, Ba/Ca, B/Ca, Li/Ca).

| Elément | JCp-1 | | | JCt-1 | | | Référence |
|---------|---------------------------------|----------------------------------|-------------------|---------------------------------|----------------------------------|-------------------|--------------------|
| | Teneur en masse (μ g/g) | Déviations standard relative (%) | Nombre de mesures | Teneur en masse (μ g/g) | Déviations standard relative (%) | Nombre de mesures | |
| U | 2,9 | 4 | 8 | 0,049 | 3 | 8 | Inoue et al., 2004 |
| Li | 0,38 | 2 | 8 | 0,21 | 27 | 4 | |

| Elément | JCp-1 | | | JCt-1 | | | Référence |
|---------|----------------|----------------------|------------------------|----------------|---------------------|------------------------|------------------------|
| | Concentration* | Déviations standard* | Nombre de laboratoires | Concentration* | Déviations standard | Nombre de laboratoires | |
| Sr/Ca | 8,838 | 0,026 | 21 | 1,680 | 0,042 | 17 | Hathorne et al., 2013a |
| Mg/Ca | 4,199 | 0,045 | 19 | 1,289 | 0,065 | 15 | |
| U/Ca | 1,192 | 2,40 | 8 | 0,2271 | 0,045 | 6 | |
| B/Ca | 459,6 | 9,3 | 6 | 191,0 | 22,7 | 3 | |
| Li/Ca | 6,185 | 0,503 | 5 | 4,076 | 0,107 | 4 | |

Autres matériels de référence

Aux côtés des standards américains certifiés NBS SRM 951 et NBS SRM 952 (Catanzaro et al., 1970), les premiers standards européens certifiés ont été les standards de l'Institut des Mesures et des Matériaux de Référence IRMM-011²⁶ et IRMM-612 fabriqués à partir d'une même solution acide borique. Ces standards ont des rapports isotopiques : $^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 4,0443 \pm 0,0052$ pour IRMM-011 (De Bièvre, 1993), et $4,0444 \pm 0,0051$ pour IRMM-612 (Lamberty et al., 1992), qui correspondent à des valeurs isotopiques respectivement de 0,16 ‰ et 0,19 ‰ (Tableau 18). Les standards ERM-AE120, ERM-AE121 et ERM-AE122 ont été récemment déterminés par des méthodes gravimétriques et certifiés (Vogl et Rosner, 2012). Ces standards, fabriqués à partir des solutions d'acide borique, ont des valeurs de $-20,2 \pm 0,6$ ‰ pour ERM-AE120 ; $19,9 \pm 0,6$ ‰ pour ERM-AE121 et $39,7 \pm 0,6$ ‰ pour ERM-AE122 (Vogl et Rosner, 2012) (Tableau 18). Ces

²⁶ Institut des Mesures et des Matériaux de Référence (IRMM, « *Institute for Reference Materials and Measurements* », responsable des Matériaux Européens de Référence, ERM, « *European Reference Materials* ») du Centre de recherche conjoint de l'Union européenne (EU-JCR, « *European Union Joint Research Centre* »).

standards sont certifiés et distribués par l'IRMM. D'autres matériels sont également disponibles mais moins utilisés. Par exemple, les standards BAM (« *Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung* », Berlin, Allemagne) ont été initialement créés pour la mesure de l'acide borique dans le domaine de l'énergie nucléaire. Aujourd'hui, ces standards sont des ERM et sous la responsabilité jointe du IRMM et du BAM.

Tableau 19 : Synthèse d'autres standards utilisés pour la mesure des isotopes du bore de matériel naturel ou synthétique. NBS: « *National Bureau of Standards* » ; SRM: « *Standard Reference Material* » ; IRMM: « *Institute for Reference Materials and Measurements* » ; ERM: « *European Reference Material* » ; NIST: « *National Institute of Standards and Technology* » ; GSJ: « *Geological Survey of Japan* » ; IAEA : « *International Atomic Energy Agency* ».

| Nom | Fournisseur | Matériel | $\delta^{11}\text{B}$ (‰) | Référence |
|-------------|-------------|------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| NBS SRM 951 | NIST | Acide borique | 0 | Cantazaro et al. (1970) |
| NBS SRM 952 | NIST | Acide borique | $-986,84 \pm 0,01$ | Cantazaro et al. (1970) |
| IRMM-011 | IRMM | Acide borique | 0,16 | De Bièvre (1993) |
| IRMM-612 | IRMM | Acide borique | 0,19 | Lamberty et al. (1992) |
| ERM-AE120 | IRMM/BAM | Acide borique | $-20,2 \pm 0,6$ | Vogl et Rosner (2012) |
| ERM-AE121 | IRMM/BAM | Acide borique | $19,9 \pm 0,6$ | Vogl et Rosner (2012) |
| ERM-AE122 | IRMM/BAM | Acide borique | $39,7 \pm 0,6$ | Vogl et Rosner (2012) |
| JABA | | Acide borique | $9,86 \pm 0,07$ | Aggarwal et al. (2009) |
| JABB | | Acide borique | $-23,65 \pm 0,07$ | Aggarwal et al. (2009) |
| JB-2 | JGS | Basalte | $7,09 \pm 0,08$ | Nakamura et al. (1992) |
| | | | $7,23 \pm 0,24$ | Tonarini et al. (1997) |
| | | | $7,23 \pm 0,34$ | Vogl et al. (2002) |
| JR-2 | JGS | Rhyolite | $2,71 \pm 0,8$ | Vogl et al. (2003) |
| SRM 610 | NIST | Verre silicaté | $-1,05 \pm 0,8$ | Vogl et al. (2004) |
| SRM 612 | NIST | Verre silicaté | $-1,07 \pm 0,9$ | Vogl et al. (2005) |
| IAEA-B-1 | IGG Pisa | Eau de mer (Méditerranée) | $37,7 \pm 2,1$ | Gonfiantini et al. (2003) |
| IAEA-B-2 | IGG Pisa | Eau continentale souterraine | $13,6 \pm 2,6$ | Gonfiantini et al. (2003) |
| IAEA-B-3 | IGG Pisa | Eau continentale souterraine | $-21,3 \pm 0,9$ | Gonfiantini et al. (2003) |
| IAEA-B-4 | IAEA | Tourmaline | $-10,3 \pm 2,9$ | Gonfiantini et al. (2003) |
| IAEA-B-5 | IAEA | Basalte | $-4,1 \pm 2,7$ | Gonfiantini et al. (2003) |
| IAEA-B-6 | IAEA | Obsidienne | $-3,3 \pm 1,8$ | Gonfiantini et al. (2003) |
| IAEA-B-7 | IAEA | Calcaire | $7,2 \pm 3,9$ | Gonfiantini et al. (2003) |
| IAEA-B-8 | IAEA | Argile | $-5,4 \pm 1,2$ | Gonfiantini et al. (2003) |

Les verres silicatés synthétiques SRM 610 et SRM 612 sont également utilisés en géochimie des roches et, récemment, dans la calibration de la mesure isotopique par le système d'ablation laser (Le Roux et al., 2004). Leur composition isotopique en bore a récemment été déterminée (Kasemann et al., 2001). Les matériels de référence IB-2 et IR-2 sont issus de basalte tholéiitique et rhyolite de l'arc islandais japonais, et sont distribués par le GSJ au Japon. Ils sont utilisés pour la normalisation des résultats liés aux mesures isotopiques du bore dans les silicates (Nakamura et al., 1992).

En 2009, les standards JABA et JABB, obtenus par purification de sels d'acide borique, ont été proposés (Aggarwal et al., 2009). Leur composition isotopique a été déterminée par mesure gravimétrique. La composition isotopique de JABA est estimée à $9,86 \pm 0,07\text{‰}$ et celle de JABB à $-23,65 \pm 0,07\text{‰}$ (Tableau 3). L'erreur associée à ces standards correspond à l'incertitude estimée lors de leur caractérisation gravimétrique (Aggarwal et al., 2009).

Finalement, 8 standards de l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (IAEA, « *International Atomic Energy Agency* ») sont issus d'échantillons naturels et visent à tenir compte des différentes matrices dans les exercices de calibration (Tonarini et al., 2003) (Tableau 19). Seules les valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ approximatives attendues (pas de chiffre décimal n'est présenté) sont fournies dans Tonarini et al. (2003) ; sinon, des valeurs plus précises de ces standards sont issues d'un exercice d'inter-calibration entre différents laboratoires (Gonfiantini et al., 2003).

7.2.2 Les différentes méthodes de spectrométrie de masse employées pour la détermination du rapport isotopique du bore

Historiquement, la mesure du rapport isotopique du bore a été initiée sur des spectromètres de masse à source gazeuse dans les années 40 (Swihart, 1996). La spectrométrie de masse de source solide à ionisation thermique (TIMS, « *Thermal Ionization Mass Spectrometer* ») a ensuite été utilisée dans les années 60 (Swihart, 1996). Sur TIMS, la mesure isotopique a d'abord été réalisée sur les cations alcalins (Na_2BO_2^+), aux masses atomiques 88 et 89 uma, qui sont formés suite à l'ionisation thermique du bore sur le filament. Dans les années 80, les mesures isotopiques se sont alors développées sur les cations alcalins de césium (Cs_2BO_2^+) aux masses atomiques 308 et 309 uma. Cette technique est appelée P-TIMS du fait que les ions produits sont positifs. La reproductibilité externe obtenue est de l'ordre de 0,4‰ (Spivack et Edmond, 1987).

La technique de la thermo-ionisation de l'anion BO_2^- s'est répandue dans les années 90 (Hemming et Hanson, 1992 ; Vengosh et al., 1991, 1992). Cette thermo-ionisation négative (N-

TIMS) a pour avantage de mesurer le $\delta^{11}\text{B}$ de l'échantillon en limitant l'étape de chimie d'extraction et de purification des isotopes du bore. Malgré sa reproductibilité externe légèrement plus importante ($\pm 0,3\text{-}0,4\text{ ‰}$), la simplicité et la rapidité de la mesure en font une technique toujours utilisée (Hönisch et al., 2004, 2009).

Finalement, la thermo-ionisation à évaporation totale (TE-TIMS) a été proposée très récemment pour améliorer la précision analytique du N-TIMS (Foster et al., 2006). Même si la justesse de cette technique reste à être évaluée (Foster, 2008), cette approche a montré un intérêt majeur pour mesurer les isotopes du bore dans les carbonates biogéniques de petite taille tels que les foraminifères (Foster et al., 2006).

L'arrivée des premiers spectromètres de masse MC-ICPMS (spectromètre de masse à source plasma et à multi-collection, « *Multicollector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer* ») et leur utilisation pour caractériser les isotopes de nombreux éléments du tableau périodique dans les années 2000, constituent une véritable révolution analytique en géochimie isotopique. La flexibilité d'introduction (e.g. couplage avec un échantillonneur de solutions, avec un système d'ablation laser ou avec des systèmes chromatographiques), la grande capacité de mesure (20-50 mesures par jour) et la bonne reproductibilité (de quelques ppm à quelques 0,1‰) de ces spectromètres ouvrent de nombreuses possibilités d'applications pour les sciences de l'environnement, notamment dans le cadre de cette étude pour l'utilisation des isotopes du bore pour reconstituer le pH de l'eau de mer. Les MC-ICPMS associent les avantages suivants, qui leur permettent de réaliser des mesures isotopiques de haute précision :

- une source à plasma d'argon à couplage inductif (ICP, « *Inductively Coupled Plasma* ») ayant une forte capacité d'ionisation des éléments à haute température (6000-8000°K) et en conséquence une forte sensibilité ;
- une double focalisation du faisceau d'ions (champ électrostatique suivi d'un champ magnétique) associée à une grande résolution pour séparation en masse les isotopes selon le rapport m/z ;
- une stabilité et précision analytique liées à la multi-collection (cages de Faraday et multiplicateurs d'électrons) ;

La dernière génération de MC-ICPMS, le MC-ICPMS Neptune (appelé dans cette thèse Neptune) permet d'obtenir des mesures isotopiques du bore avec une reproductibilité externe de $\pm 0,25\text{ ‰}$ (Foster, 2008 ; Douville et al., 2010 ; Louvat et al., 2011a ; Foster et al., 2013). Les caractéristiques du Neptune sont expliquées dans le corps du texte, dans la Section 2.4, page 79.

La microsonde SIMS (« *Secondary Ion Mass Spectrometry* ») permet, entre autre, de mesurer l'isotopie du bore, de l'oxygène et du carbone directement sur l'échantillon solide. Cette technique est un outil majeur lors de l'étude à échelle microscopique des isotopes stables dans les carbonates (Rollion-Bard et al., 2003a, 2003b, 2010 ; Blamart et al., 2005, 2007). La surface de l'échantillon est bombardée par un faisceau primaire de cations Cs^+ ou d'oxygène (dans la cas de la mesure des isotopes du bore) de 10 à 50 μm de diamètre. L'impact de ce faisceau sur la surface conduit à la libération d'ions constitutifs de l'échantillon, comme C^- , O^- et B^+ . Les ions sont ensuite analysés par un spectromètre de masse. Les intensités de cations B^+ typiques sont de l'ordre de 4,1 coups par seconde (cps), et l'erreur interne de $\pm 0,6 \text{ ‰}$ après quelques minutes de comptage. La reproductibilité externe de la microsonde SIMS pour la mesure des isotopes du bore est $\pm 0,9 \text{ ‰}$ (Rollion-Bard et al., 2003a, 2003b; Blamart et al., 2005, 2007).

Le Tableau 19 présente une synthèse des spectromètres de masse employés pour la mesure isotopique du bore, ainsi que les incertitudes liées à la reproductibilité externe des mesures.

Tableau 20: Synthèse des principaux spectromètres de masse utilisés pour la mesure précise du $\delta^{11}\text{B}$ et des incertitudes externes associées (2σ).

PTIMS: Spectromètre de masse à thermo-ionisation positive.

NTIMS: Spectromètre de masse à thermo-ionisation négative.

TE-NTIMS: Spectromètre de masse à thermo-ionisation négative par évaporation totale.

MC-ICPMS: Spectromètre de masse à source plasma et à multi-collection.

LA-MC-ICPMS: Spectromètre de masse à source plasma et à multi-collection couplé à un système d'Ablation Laser.

SIMS: Spectrométrie de masse à ionisation secondaire.

| Méthode | Principe | Ecart type (2σ , ‰) | | Références |
|---------|--|--------------------------------|--|--|
| PTIMS | Convertit les ions de bore d'une solution enrichie en césium (ou sodium) en des cations alcalins comme le Cs_2BO_2^+ (m/z 308 et 309). Leur mesure permet d'obtenir le rapport $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$. | 0,15 | | Liu et al. (2009) |
| | | 0,2 | | Spivack et Edmond (1987) |
| | | 0,3 | | Gaillardet et Allègre (1995) Lemarchand et al. (2002b) |
| | | 0,31 | | Trotter et al. (2011) McCulloch et al. (2012a) |
| | | 0,33 | | Chetelat et al. (2005) |
| | | 0,5 | | Xiao et al. (2006) |
| | | 0,1-0,7 | | Xiao et al. (2011) |
| | | 1 | | Xiao et al. (2007) |
| | | 0,52-1,36 | | Aggarwal et al. (2004) |
| | | 1,7 | | Gonfiantini et al. (2003) |
| NTIMS | Convertit le bore dans BO_2^- (m/z 42 et 43). Leur mesure permet de d'obtenir le ratio $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$. Cette technique est particulièrement adaptée pour les petites quantités (foraminifères). | 0,2 | | Pelejero et al. (2005) |
| | | 0,3 | | Hönisch et al. (2003) Hönisch et al. (2004) Hönisch et Hemming (2004) Palmer (1998) |
| | | 0,36 | | Shen et You (2003) |
| | | 0,4 | | Gonfiantini et al. (2003) Sanyal et al. (1996) Sanyal et al. (2000) |
| | | 0,2-0,4 | | Sanyal et al. (2001) |
| | | 0,6 | | Barth (1997) |
| | | 0,6 | | Hemming et Hanson (1992) |
| | | 1,5 | | Spivack et You (1997) |
| | | 0,3-1,86 | | Aggarwal et al. (2004) |
| | | 2 | | Vengosh et al. (1998) |
| | | 2,2 | | Vengosh et al. (1989) |
| | | 3 | | Vengosh et al. (1991) |
| | | 3 | | Vengosh et al. (1992) |

| Méthode | Principe | Ecart type (2σ , ‰) | Références |
|-------------|---|--------------------------------|--|
| TE-NTIMS | L'avantage de l'évaporation totale est la réduction du biais de masse produit lors de la mesure, ainsi que la consommation totale de l'échantillon ce qui favorise la mesure d'échantillons très faiblement concentrés (foraminifères) | 0,7 | Foster et al. (2006) |
| Isoprobe | Spectromètre de masse à une seule focalisation, avec une source de plasma et doté de multi-collection. | 0,46-0,56 | Aggarwal et al. (2004) |
| MC-ICPMS | Les ions sont introduits sous forme liquide, et déviés deux fois: une première focalisation en fonction de la vitesse d'accélération des ions, et une deuxième focalisation en fonction du rapport masse sur charge des ions. La multi-collection permet de mesurer plusieurs isotopes simultanément. | 0,1-0,2 | Ishikawa et Nagaishi (2011) |
| | | 0,25 | Foster (2008) |
| | | | Douville et al. (2010) |
| | | | Louvat et al. (2011a) |
| | | | Yu et al. (2010) |
| | | | Krief et al. (2010) |
| | | | Rae et al. (2011) |
| | | | Dissard et al. (2012) |
| | | 0,28 | Wang et al. (2010) |
| | | 0,4 | Guerrot et al. (2011) |
| | | | Aggarwal et al. (2003) |
| | | 0,42 | Aggarwal et al. (2004) |
| | | 0,2-0,6 | Louvat et al. (2011b) |
| | | 0,6 | Lécuyer et al. (2002) |
| LA-MC-ICPMS | Un laser produit un aérosol après impact avec l'échantillon solide et est entraîné du point d'ablation au plasma d'analyse par un flux constant de gaz plasmagène du MC-ICPMS. | 1 | Le Roux et al. (2004) Fietzke et al. (2010) |
| SIMS | La surface de l'échantillon est bombardée avec un faisceau d'ions. L'échantillon est alors pulvérisé, et une partie de la matière pulvérisée est ionisée. Ces ions secondaires sont alors accélérés vers un spectromètre de masse. | 0,9-1,5 | Rollion-Bard et al. (2003a) |
| | | | Rollion-Bard et al. (2010) |
| | | | Blamart et al. (2005) |
| | | 1,5 | Blamart et al. (2007) |
| | | | Allison et al. (2010) |

7.3 Autres analyses géochimiques

7.3.1 Détermination des concentrations élémentaires par ICP-QMS

L'analyse quantitative des éléments majeurs et traces pour les carbonates biogéniques ou les eaux de mer (B/Ca, Li/Ca, Mg/Ca, Sr/Ca et U/Ca) a été réalisée par le *ThermoScientific ICP-QMS Xseries^{II}* (« *Inductively Coupled Plasma Quadrupole Mass Spectrometry* »). De la même façon que le Neptune, le principe de l'ICP-QMS repose sur la dissociation des molécules, l'atomisation et l'ionisation des ions après nébulisation d'une solution par sa source plasma ICP. Ensuite, la séparation en masse des ions selon leur rapport m/z est obtenue par un quadrupôle (4 cylindres parallèles sous différentes tensions) et la détection se fait par un détecteur de type multiplicateur d'électrons à dynodes discrètes (Figure 162).

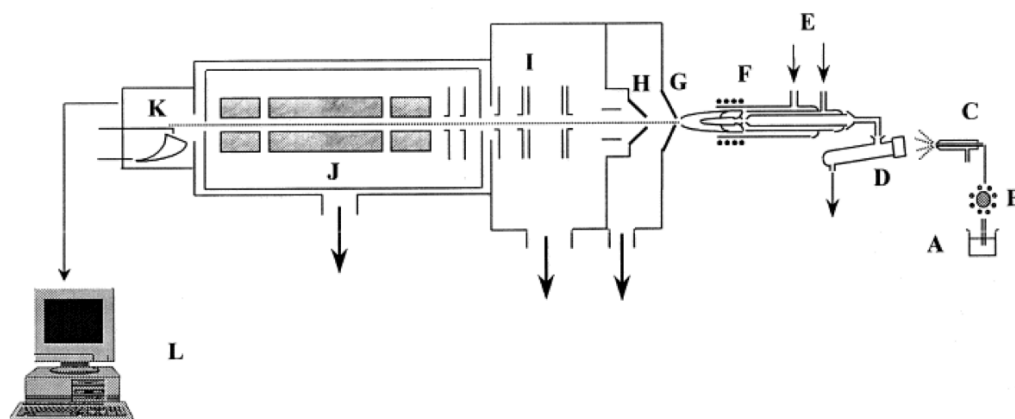


Figure 162 : Fonctionnement d'un spectromètre de masse à source plasma ICP-QMS. A-D : introduction de l'échantillon (respectivement tube, pompe péristaltique, nébuliseur, chambre) ; E : torche à plasma ; F : bobine ; G et H : cônes (*sampler* et *skimmer*, respectivement) ; I : lentilles ; J : quadrupôle et K : détecteur (Coadic, 2012).

La particularité d'un ICP-QMS est sa capacité de quantifier dans une solution ou un aérosol quasi simultanément la majorité des éléments chimiques du tableau périodique présents à différentes concentrations (de quelques centaines de ppm au ppt) avec une précision de l'ordre de quelques pourcents et en un minimum de temps (quelques minutes). Pour les coraux, après nettoyage mécanique et dissolution du squelette en aragonite par de HNO_3 0,5N, les solutions sont diluées afin d'obtenir une teneur en Ca à 100 ppm. Cela permet de limiter les effets de matrice (calcium) sur les mesures tout en gardant assez de sensibilité pour précisément quantifier

les rapports élémentaires B/Ca, Li/Ca, Mg/Ca, Sr/Ca et U/Ca. La méthode mise en œuvre au LSCE est dérivée des ajouts dosés (Bourdin et al., 2011 ; Coadic et al., 2013, Montagna et al., 2014). La validité de cette méthode a récemment été évaluée dans le cadre d'un exercice d'inter-comparaison sur les standards de carbonates JCp-1 et JCt-1 pour ces éléments traces (Hathorne et al., 2013a). L'incertitude analytique associée aux teneurs est 4 % (2σ) pour le B/Ca, 3,4 % (2σ) pour le Li/Ca, 0,7 % (2σ) pour le Mg/Ca, 2% (2σ) pour le Sr/Ca et 3,2 % (2σ) pour le Li/Mg (Montagna et al., 2014) (E. Douville, communication personnelle).

L'intérêt des rapports élémentaires cités ci-dessus est leur implication dans les phénomènes biologiques de bioprécipitation des coraux profonds à échelle microscopique et leur utilisation dans le cadre de nouveaux traceurs géochimiques récemment développés. Ceci est le cas du B/Ca qui est un traceur géochimique du système des carbonates (Yu et Elderfield, 2007, Trotter et al., 2011 ; Coadic et al., 2013) et du rapport élémentaire Li/Mg qui est un traceur de la température de l'eau de mer (Case et al., 2010; Hathorne et al., 2013a; Raddatz et al., 2013a, Montagna et al., 2014). D'autre part, la concentration d'uranium dans le milieu marin semble être impactée par le pH de l'eau de mer (Min et al., 1995) et a été récemment proposée comme un traceur du pH de l'eau de mer (Raddatz et al., 2013b).

7.3.2 Mesure des isotopes stables du carbone et de l'oxygène de carbonates biogéniques

Les mesures isotopiques de carbone ($\delta^{13}\text{C}$) et d'oxygène ($\delta^{18}\text{O}$) se font de manière simultanée. Au cours de cette thèse elles ont été réalisées au LSCE à l'aide d'un spectromètre de masse de type OPTIMA VG Dual Inlet couplé à un passeur automatique d'échantillons à bain commun d'acide à 90°C²⁷ et au Département de Géologie de l'Université de Erlangen, Allemagne, par un spectromètre de masse *Finnigan* MAT-252²⁸. Ces appareils nécessitent entre 60 et 100 μg de carbonate. L'incertitude des rapports isotopiques mesurés est de l'ordre de $\pm 0,05$ ‰ pour le $\delta^{13}\text{C}$ et de $\pm 0,07$ ‰ pour le $\delta^{18}\text{O}$ (Lutringer-Paquet, 2005).

²⁷ Mesures réalisées par Fatima Manssouris sous la responsabilité de Dominique Blamart (LSCE)

²⁸ Mesures réalisées par M. López-Correa (Université de Erlangen, Allemagne)

7.4 L'extraction des isotopes du bore par la méthode « batch »

Dans cette Annexe, le protocole d'extraction en *batch* pour 20 µg de bore mis en œuvre au LSCE (Douville et al., 2010) est détaillé. La possibilité de contamination ou d'induction de fractionnement isotopique au cours du protocole chimique a été étudié pour les réactifs et matériels utilisés.

7.4.1 Présentation du protocole d'extraction en *batch* du bore

Préparation de la résine et des échantillons

La résine Amberlite IRA 743® est préalablement lavée à l'HNO₃ 4N sous agitation pendant plusieurs périodes de 4 heures, jusqu'à ce que sa couleur devienne blanche au lieu de jaunâtre et que le surnageant soit transparent. Le lavage de la résine se fait dans des tubes en polypropylène (de type *Falcon*® 50 ml). Une fois la couleur blanche obtenue, la résine est rincée 5 fois à l'eau Ultrapure MilliQ® et stockée dans le même tube et dans de l'acide HNO₃ 1N ultra-pur (*Sigma Aldrich*). Avant chaque utilisation, la résine est agitée pendant 20 min à 400 rpm et rincée 3 fois à l'eau Ultrapure MilliQ®. Après son utilisation, la résine est à nouveau lavée à l'eau Ultrapure MilliQ® et stockée dans du HNO₃ 1N ultra-pur (*Sigma Aldrich*).

Dans le cas des coraux tropicaux, les fragments de squelette prélevés directement broyés dans un mortier en agate et la poudre résultante lavée avec du HNO₃ 0,05N. Pour les coraux profonds, un nettoyage mécanique avec une micro-scie circulaire au premier abord est indispensable pour éliminer les septes et le carbonate superficiel des parois du polype. Les parois de squelette des coraux profonds sont ensuite broyées avec un mortier en agate et nettoyées chimiquement. Le nettoyage chimique des coraux profonds est fait avec du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) 10 % vol.. Les tubes contenant les échantillons dans le H₂O₂ 10 % vol. sont introduits dans un bain à ultrasons rempli d'eau à température ambiante pendant 15 à 20 minutes. Les échantillons sont ensuite laissés dans le H₂O₂ 10 % vol. pendant la nuit sous une hotte à flux laminaire. Le matin, les échantillons sont rincés 3 fois à l'eau Ultrapure MilliQ®, séchées à 54°C et réduits en poudre. L'équivalent de 20 µg de bore est prélevé (en fonction du type de carbonate et de sa teneur en bore) et dissout dans du HNO₃ 1N ultra-pur (*Sigma Aldrich*). A cette dissolution sont ajoutés 500 mg de résine Amberlite IRA 743® non broyée (Douville et al., 2010).

Pour les échantillons d'eau de mer, les tests réalisés au LSCE n'ont pas révélé d'effets sur les résultats isotopiques liés à la durée de conservation des échantillons, leur acidification ou non,

leur filtration ou le type de flacons utilisés (en polyéthylène comme les récipients Nalgène® ou en polypropylène comme les tubes Corning® ou Falcon®). Dans le protocole classique du LSCE adapté pour $\sim 20 \mu\text{g}$ de bore (Douville et al., 2010), 5 ml d'eau de mer sont prélevés (la concentration de la solution NASS2 étant d'environ 4,5 ppm, Lee et al., 2010), auxquels sont ajoutés 500 mg de résine Amberlite IRA 743® non broyée (Douville et al., 2010). Aucun traitement chimique préalable de l'eau de mer n'est réalisé avant l'extraction du bore sur Amberlite IRA 743® (Douville et al., 2010).

2) Neutralisation et adsorption du bore sur la résine

Pour fixer le bore sur la résine, le pH de la solution d'eau de mer ou de dissolution du squelette carbonaté du corail doit être ajusté à un pH supérieur à 7 (Figure 163A). A l'aide de compte-gouttes remplis de HNO_3 1N et d'hydroxyde de sodium (NaOH) 0,1N et 1N, le pH est ajusté puis maintenu entre 7 et 9 (Douville et al., 2010), zone de pH qui correspond au maximum d'adsorption de la résine (Lemarchand, 2001) (Figure 163A). Le pH est suivi à l'aide de l'indicateur coloré rouge de phénol ou phénol sulfonophthaléine (Douville et al., 2010), dont sa zone de virage est comprise entre pH 6,6 et 8,4. Au-dessus d'un pH de 8,4, il vire au fuchsia et devient légèrement jaune en dessous du pH 6,6 (Figure 163B).

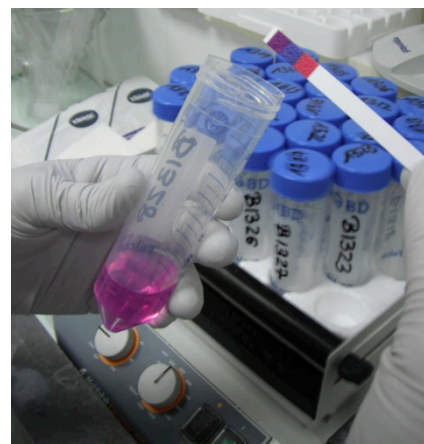
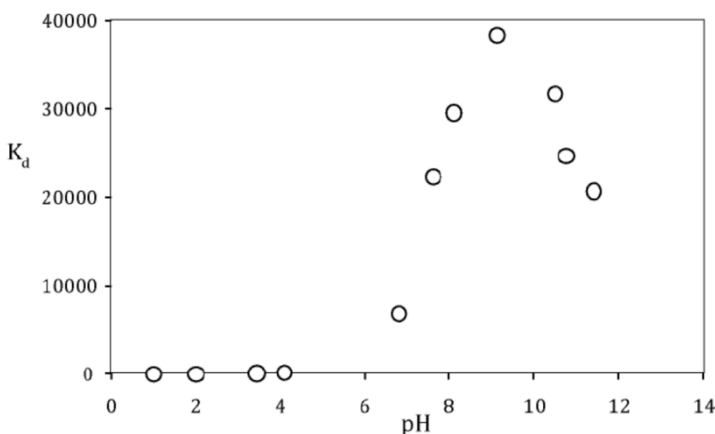


Figure 163 : A gauche, variation du coefficient de partage de la résine Amberlite IRA 743® en fonction du pH (Lemarchand, 2001). A droite, illustration de la vérification du pH de l'échantillon (ici pH 7-9) lors de la phase d'adsorption du bore à la résine échangeuse d'ions à l'aide de bandelettes de pH.

Les échantillons sont sous agitation continue tout le long de l'absorption à 400 rpm. Toutes les solutions (échantillons et standards) sont menées au point de virage de l'indicateur coloré et le pH est régulièrement suivi à l'aide de bandelettes de pH pendant les 4 h que dure

l'adsorption (Douville et al., 2010) (Figure 163B). Ceci est fait à travers le pipetage d'une faible quantité de solution (4 μ l) et déposée sur la bandelette, en évitant le contact du cône de pipette sur la bandelette. Toutefois, le risque de contamination par les bandelettes de pH a été vérifié sur des solutions dites « témoins » (cette étude ; L. Bordier, communication personnelle). Les solutions "témoins" ont une matrice similaire aux échantillons à mesurer (NASS ou JCp-1, ou un autre échantillon d'eau de mer ou de carbonate, respectivement, disponible en grandes quantités) et comme tous les échantillons du batch ils subissent le même traitement chimique et le même ajout de réactifs. Le pH de ces solutions témoins doit ainsi varier de façon identique au pH des échantillons (L. Bordier, communication personnelle). Aucune contamination sur la concentration et le rapport isotopique n'a été décelée par ICP-QMS ou MC-ICPMS par les bandelettes de pH sur des échantillons de NASS2, NBS SRM 951 et JCp-1 (cette étude ; L. Bordier, communication personnelle).

3) Lavage de la résine

Au terme des 4 heures, la solution fortement chargée de sels (sodium et chlore pour l'eau de mer ou calcium pour les coraux) est éliminée. La résine est ensuite lavée 3 fois pendant 20-25 min dans 50 ml d'eau Ultrapure MilliQ ® dans le but d'éliminer les traces de sels et autres composés organiques ou inorganiques présents dans la solution. Cette étape de lavage de la résine est particulièrement importante, car la présence de sels et/ou de matière organique peut perturber la mesure du rapport isotopique sur le Neptune (Guerrot et al., 2011; Louvat et al., 2011a). En particulier, même si la valeur isotopique ne diffère pas de la valeur de référence, la présence de sodium conduit à une perte notable de reproductibilité des mesures (Louvât et al., 2011a). Par contre, la présence de calcium est à l'origine de valeurs isotopiques plus négatives, d'autant plus que la concentration de calcium est importante dans l'échantillon (Guerrot et al., 2011; Louvat et al., 2011a). L'effet de la matière organique est variable. La présence de matière organique est estimée à 0,06 % du squelette corallien en poids (Boiseau et Juillet-Leclerc, 1997). Lors de l'utilisation d'acide acétique et de mannitol en tant qu'analogues de la matière organique, le mannitol semble retarder le rinçage lors de la mesure isotopique, alors que l'acide acétique semble ne pas avoir d'effet à des concentrations inférieures à 0,01 mol.l⁻¹ (Louvât et al., 2011a).

4) Extraction des isotopes du bore adsorbés à la résine

L'extraction du bore est sans doute l'étape la plus délicate du protocole. La désorption du bore de la résine se fait à l'aide d'HNO₃ 0,1N ultra pur. L'extraction se fait en 4 phases, les 2 premières de 4 heures chacune et les deux dernières de seulement deux heures. Des tests effectués au LSCE montrent que la cinétique de désorption du bore est lente et peut induire de forts fractionnements isotopiques à des temps inférieurs à 4 heures et si les 4 périodes de

désorption ne sont pas complétées. Ceci est particulièrement important pour les deux premières fractions d'extraction. L'équilibre entre le bore adsorbé et désorbé doit être atteint à chaque extraction. A chaque phase, l'équilibre entre le bore désorbé et le bore restant adsorbé sur la résine est rétabli ; les quantités de bore restant sont minimales lors de la quatrième extraction. La dernière phase permet de rincer la résine et récupérer d'éventuelles traces de bore qui ne se serait pas désorbé lors des étapes d'extraction précédentes. La concentration de bore du quatrième extrait a été vérifiée par Neptune et ICP-QMS (reflété par le niveau d'intensité sur ^{11}B au démarrage de la machine et avec du matériel propre : torche, cônes et nébuliseur) s'avère très faible et représente une contribution inférieure à 2 % du bore initial.

7.4.2 La qualité de l'extraction des isotopes du bore par la méthode *batch*

Influence de l'indicateur coloré sur la composition isotopique du bore

L'ajout de réactifs aux échantillons pendant la chimie d'extraction peut apporter une source externe de bore et constituer une contamination aussi bien élémentaire qu'isotopique. Dans le protocole classique (Douville et al., 2010), l'ajout d'indicateur coloré rouge de phénol est essentiel pour le déroulement de l'extraction par méthode *batch*, car il permet le suivi visuel du pH et donc d'assurer de manière pratique l'adsorption optimale du bore à la résine.

Deux échantillons d'eau Ultrapure MilliQ ® contenant 100 µl et 1 ml d'indicateur coloré ont été analysés. La concentration en bore a été mesurée grâce à l'intensité du signal ^{11}B sur le Neptune. L'objectif étant de vérifier le niveau de concentration en bore de l'échantillon, l'acquisition des données sur le Neptune s'est effectuée manuellement pour assurer un faible niveau de blanc.

Tableau 21 : Impact de la quantité d'indicateur coloré rouge de phénol ajouté à un échantillon d'eau Ultrapure MilliQ ® lors de la chimie par la méthode *batch* sur la concentration en bore (mesuré par l'intensité du signal (V)) et sur le rapport isotopique $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$. Les mesures de ces deux paramètres pendant le rinçage de la machine (blanc instrumental) y sont également reportées. La différence entre les deux volumes de rouge phénol n'est pas significative. L'écart type (%) sur le rapport isotopique est de 1,9 % (2σ), et de 5 % pour (2σ) pour l'intensité de ^{11}B .

| Volume de rouge de phénol (ml) | Blanc instrumental | | | Echantillons | |
|--------------------------------------|----------------------------------|---|---------|-------------------------------|---|
| | Intensité ^{11}B (V) | Rapport isotopique $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ | % Blanc | Intensité ^{11}B (V) | Rapport isotopique $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ |
| 0,05 | 0,0026 | 3,3302 | 1,3 | 0,1939 | 4,6672 |
| 1,00 | 0,0035 | 3,6156 | 1,7 | 0,2012 | 4,6678 |
| <i>Test de Student : t</i> | | | | 0,0003 | 7.10^{-8} |

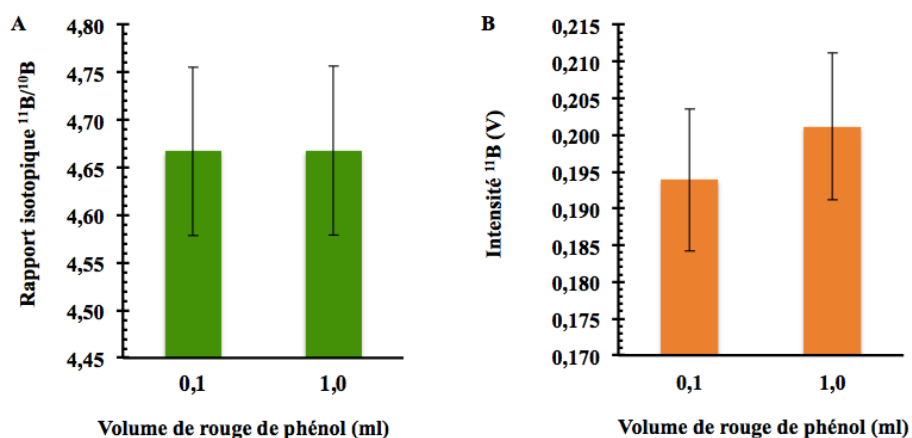


Figure 164 : Rapport isotopique $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ (A) et concentration en bore (vue par l'intensité du signal de la solution de mesure (V)) (B) de deux échantillons d'eau Ultrapure MilliQ ® ayant subi une chimie d'extraction du bore par la méthode batch avec différentes quantités d'indicateur coloré rouge de phénol. Il n'existe pas de différence entre les différents volumes de rouge de phénol employés. L'écart type (%) sur le rapport isotopique est de 1,9 % (2σ), et de 5 % pour (2σ) pour l'intensité de ^{11}B .

Il n'existe pas de différence significative entre l'intensité du signal en ^{11}B (qui est le reflet de la concentration de ^{11}B dans la solution) ni dans le rapport isotopique (Figure 164 et Tableau 21).

Influence de l'adsorption du bore sur les parois du tube d'analyse

Les tubes employés lors de la chimie par la méthode *batch* sont des tubes en polypropylène de type *Falcon* ® 50 ml (*Fischer Scientific*). La capacité du bore à s'adsorber facilement aux surfaces suggère un potentiel relargage du bore des parois du récipient. De nombreux laboratoires lavent les tubes avant utilisation avec des rinçages successifs au HNO_3 distillé. Les résultats à partir de deux échantillons de NBS SRM 951 dans les conditions classiques de la méthode *batch* (Douville et al., 2010) ne montrent pas d'apport en bore dans la solution, ni de modification du rapport isotopique (Tableau 22). Le temps de contact de l'échantillon avec les parois du tube n'a pas d'impact sur la concentration du bore extrait à la fin du protocole.

Tableau 22 : Influence du nettoyage du tube par du HNO₃ distillé avant la chimie d'extraction du bore par la méthode *batch*. Les rapports isotopiques $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ et les intensités de signal (qui reflètent la concentration en bore dans la solution) pour le blanc instrumental et pour les échantillons mesurés y sont récapitulés. Les différences dans l'intensité du ^{11}B et le rapport isotopique du bore dans les échantillons analysés ne sont pas significatives. L'écart type (%) sur le rapport isotopique est de 1,9% (2σ), et de 5% pour (2σ) pour l'intensité de ^{11}B .

| | Blanc instrumental (^{11}B) | | | Echantillons | |
|----------------------------|--|--|---------|-------------------------------|--|
| | Intensité ^{11}B (V) | Rapport isotopique $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ | % Blanc | Intensité ^{11}B (V) | Rapport isotopique $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ |
| Tube nettoyé | 0,0021 | 3,1767 | 0,99 | 0,2084 | 4,6577 |
| Tube non nettoyé | 0,0026 | 3,4059 | 1,30 | 0,1958 | 4,6526 |
| <i>Test de Student : t</i> | | | | 0,0008 | 5.10^{-6} |

Apport de bore par la résine Amberlite IRA-743 ®

Avant son utilisation, la résine Amberlite IRA-743 ® est habituellement lavée sous agitation continue plusieurs fois, pendant des périodes d'au moins 4h chacune, avec du HNO₃ fortement concentré (4N) (Douville *et al.*, 2010). Ce processus permet d'éliminer de nombreuses impuretés qui résultent de la mise en solution de la résine, comme le montre les premiers surnageants évacués.

L'apport de bore par la résine échangeuse d'ions a été étudié sur des échantillons d'eau Ultrapure MilliQ ® contenant différentes quantités de résine mais le même volume de réactifs. L'impact de la masse de résine apportée est significatif en termes d'intensité de signal, notamment par rapport au blanc instrumental qui est élevé pour les échantillons à 20 et 100 mg, mais les 3 échantillons ne présentent pas de différence significative (à un intervalle de confiance de 95%) entre leurs rapports isotopiques (Figure 165 et Tableau 23).

Cependant, il existe un bon accord entre les 3 échantillons (20, 100 et 500 mg de résine) (Figure 168 et Tableau 22) qui indique clairement que la résine IRA-743 ® contribue aux valeurs des blancs à prendre en compte pour déterminer les valeurs $\delta^{11}\text{B}$ d'échantillons naturels. Ceci est pris en compte dans la méthode *batch* car la quantité de résine utilisée est identique à la fois pour les échantillons ou pour les standards. Cet exercice montre un possible impact de bore apporté par la résine Amberlite IRA 743 ® sur la concentration en bore de l'échantillon et doit être encore confirmé et précisé sur d'autres échantillons (Figure 165 et Tableau 23). Par ailleurs, bien

que la durée du temps de contact dans le HNO_3 1N n'affecte pas le résultat obtenu ci-dessus, il s'est avéré important de ne pas utiliser du HNO_3 à une normalité supérieure à 4N sous danger d'endommager irréversiblement la résine.

Tableau 23 : Apport de bore par la résine Amberlite IRA-743 ®. Trois échantillons d'eau Ultrapure MilliQ ® ont subi le protocole classique de la méthode *batch* (Douville et al., 2010) mais avec un ajout de 20, 100 et 500 mg de résine. Ce tableau récapitule des résultats de mesure du rapport isotopique $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ et de la concentration de bore (niveau d'intensité du signal, V) des blancs instrumentaux et des échantillons. La différence d'intensité du ^{11}B sur les 3 échantillons est significative, mais est probablement le résultat de la forte contribution du blanc instrumental. L'écart type (%) sur le rapport isotopique est de 1,9% (2σ), et de 5% pour (2σ) pour l'intensité de ^{11}B .

| Masse de résine (mg) | Blanc instrumental (^{11}B) | | | Echantillons | |
|----------------------|--|--|---------|-------------------------------|--|
| | Intensité ^{11}B (V) | Rapport isotopique $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ | % Blanc | Intensité ^{11}B (V) | Rapport isotopique $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ |
| 20 | 0,0037 | 3,6756 | 18,20 | 0,0201 | 4,4814 |
| 100 | 0,0025 | 3,3066 | 5,29 | 0,0472 | 4,6075 |
| 500 | 0,0026 | 3,3239 | 1,36 | 0,1881 | 4,6648 |
| Test de Student : t | | | | 0,15 | 0,022 |

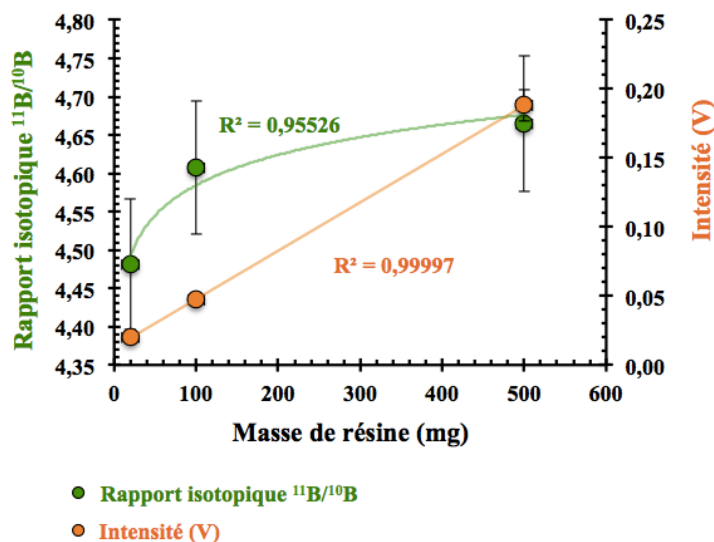


Figure 165 : Apport de bore par la résine Amberlite IRA-743 ®. Trois échantillons d'eau Ultrapure MilliQ ® ont subi le protocole classique de la méthode *batch* (Douville et al., 2010) mais avec 20, 100 et 500 mg de résine. La variation du rapport isotopique en fonction de quantité de résine utilisée est représentée en vert. L'apport de bore par la résine est représenté en orange. Le niveau d'intensité du signal (V) représente la concentration de l'échantillon. D'après les barres d'erreur, il semble avoir un impact de la masse de résine sur l'intensité du ^{11}B . L'écart type (%) sur le rapport isotopique est de 1,9% (2σ), et de 5% pour (2σ) pour l'intensité de ^{11}B .

Influence de la solution basique lors de l'étape de neutralisation sur le $\delta^{11}\text{B}$

L'ajout de solutions basiques et acides pour ajuster le pH de l'échantillon pendant l'étape d'adsorption du protocole (Douville et al., 2010) est susceptible d'apporter du bore et d'induire un biais isotopique pendant la chimie d'extraction.

Avant mon travail de thèse, le protocole au LSCE utilisait de la soude ou hydroxyde de sodium (NaOH) pour augmenter le pH dans l'étape d'adsorption du bore sur la résine (Douville et al., 2010). L'impact de l'acide HNO_3 et de la base NaOH a été analysé en salle blanche par l'extraction du bore de 6 échantillons contenant du HNO_3 et du NaOH à 1N, 4N et 6N, respectivement (Figure 166 et Tableau 24). Le HNO_3 est certifié avec des niveaux de bore inférieurs à 1 ppt (*Sigma Aldrich*). En conséquence, l'apport de bore par la solution acide de HNO_3 1N est négligeable.

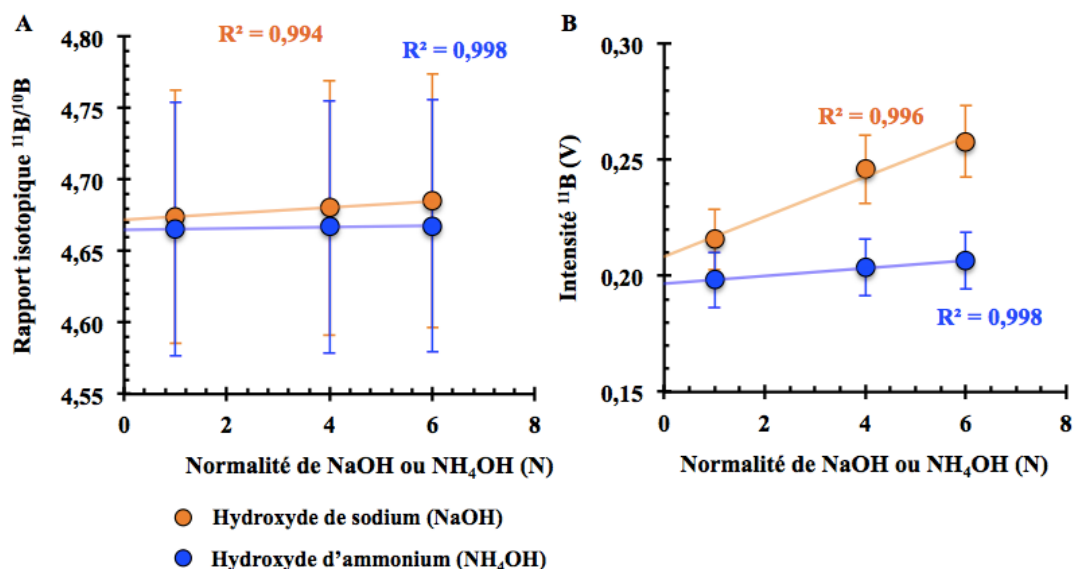


Figure 166 : Impact de l'utilisation de soude ou d'hydroxyde de sodium (NaOH) ou d'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) lors de la chimie d'extraction de bore par la méthode *batch*. Pour chaque échantillon, 5 ml de HNO_3 et 5 ml de NaOH ou NH_4OH à 1N, 4N et 6N ont subi le protocole classique de la méthode *batch* (Douville *et al.*, 2010). (A) Variation du rapport isotopique en fonction de la normalité de la base utilisée. (B) Apport de bore par le NaOH, contrairement au NH_4OH dont l'apport est négligeable. Le niveau d'intensité du signal représente la concentration de l'échantillon. L'intensité de signaux ^{11}B illustre l'apport de bore par NaOH marqué contrairement à l'utilisation de NH_4OH dont l'apport est très faible. L'écart type (%) sur le rapport isotopique est de 1,9 % (2σ), et de 5 % pour (2σ) pour l'intensité de ^{11}B .

Le NaOH apporte des quantités non significatives de bore qui semblent augmenter légèrement le rapport isotopique d'environ 0,2 ‰. Bien que les différences de rapport isotopique ne soient pas non plus significatives, l'apport de bore et le rapport isotopique est diminué lorsque le NaOH est remplacé par de l'hydroxyde d'ammonium (NH₄OH) (Figure 166 et Tableau 24). L'apport de bore par cette dernière solution est inférieur (Figure 166 et Tableau 24). En vue de ces résultats, le protocole en *batch* a été adapté et la neutralisation des solutions à pH 7-9 se réalise désormais avec du NH₄OH 1N et 0,1N.

Tableau 24 : Tableau récapitulatif du rapport isotopique et de l'intensité de signal (V) mettant en évidence l'impact de l'utilisation soude (NaOH) ou d'hydroxyde d'ammonium (NH₄OH) lors de la chimie d'extraction de bore par la méthode *batch*. Pour chaque échantillon, 5ml de HNO₃ et 5 ml de NaOH ou NH₄OH à 1N, 4N et 6N ont subi le protocole classique (Douville et al., 2010) de la méthode *batch*. L'écart type (%) sur le rapport isotopique est de 1,9% (2 σ), et de 5% pour (2 σ) pour l'intensité de ¹¹B.

| Normalité (N) | Blanc instrumental (¹¹ B, V) | | | | Intensité ¹¹ B (V) | | Rapport isotopique ¹¹ B/ ¹⁰ B | |
|----------------------------|--|---------|-------------------------------|---------|-------------------------------|--------------------|---|--------------------------|
| | NaOH | | NH ₄ OH | | NaOH | NH ₄ OH | NaOH | NH ₄ OH |
| | Intensité ¹¹ B (V) | % Blanc | Intensité ¹¹ B (V) | % Blanc | | | | |
| 1 | 0,0032 | 1,51 | 0,0035 | 1,78 | 0,2157 | 0,1983 | 4,6744 | 4,6654 |
| 4 | 0,0026 | 1,07 | 0,0025 | 1,23 | 0,2461 | 0,2036 | 4,6801 | 4,6670 |
| 6 | 0,0039 | 1,51 | 0,0034 | 1,63 | 0,2581 | 0,2066 | 4,6852 | 4,6678 |
| <i>Test de Student : t</i> | | | | | <i>0,004</i> | <i>0,0001</i> | <i>1.10⁻⁵</i> | <i>7.10⁻⁷</i> |

7.4.3 Autres exemples de détermination de l'incertitude liée à la chimie

Dans cette section, en plus de l'exemple apporté par les chimies effectuées pour les coraux de culture (Figure 23, page 93), deux autres exemples illustrent un potentiel biais isotopique lié à la chimie déterminé par l'écart des mesures de $\delta^{11}\text{B}$ des standards du *batch* avec leurs valeurs attendues.

Corail Porites dont la chimie a été adapté pour des teneurs de 10, 2,5 et 1 µg de bore

Un corail *Porites* EPI1 prélevé par Guy Cabioch (Institut de la Recherche et du Développement, IRD) à proximité des Iles Vanuatu dans l'océan Pacifique, a été utilisé pour étudier l'impact de la quantité de matériel prélevé sur la mesure des isotopes du bore. L'extraction des isotopes du bore a été effectuée sur 8 échantillons (correspondant à huit bandes annuelles de croissance) à 10, 2,5 et 1 µg de bore (Douville et al., 2010). Les valeurs $\delta^{11}\text{B}$

obtenues en prenant compte des standards internes au *batch* (NBS SRM 951, NASS2 et JCp-1) sont présentées dans la Figure 167 et le Tableau 25. Il en ressort un bon accord des valeurs isotopiques en bore quelle que soit la prise d'essai et donc la quantité de bore analysé.

Pour obtenir ces résultats, les valeurs mesurées ont été corrigées d'un biais isotopique constant propre à chaque *batch* et donc à chaque quantité de bore analysée. Ces corrections ont été respectivement de 0,21 ‰ pour le *batch* à 10 µg, 0,14 ‰ pour le *batch* à 2,5 µg et 0,23 ‰ pour le *batch* à 1 µg (Tableau 25) (erreur associée de ce facteur de correction : $\pm 0,02$ ‰). Ces valeurs ont été déterminées à partir de la moyenne des différences entre les valeurs obtenues pour les solutions standards et celles attendues. Cette correction appliquée aux standards et aux échantillons est basée sur l'hypothèse que tous les échantillons au sein du *batch* subissent le même fractionnement chimique car tous les échantillons sont confrontés aux mêmes conditions expérimentales (mêmes quantités de réactifs, temps et conditions d'agitation, conditions analytiques).

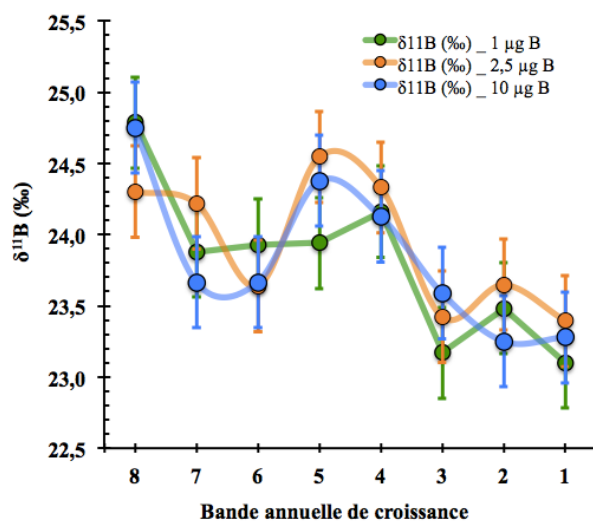


Figure 167 : Composition isotopique du bore du corail ($\delta^{11}\text{B}$, ‰) du corail *Porites* EPI1 en fonction des bandes annuelles de croissance (la bande numéro 1 correspond à la surface du corail). Les différentes extractions à 10, 2,5 et 1 µg B sont représentées en bleu, orange et vert respectivement. Les barres d'erreurs correspondent ici à la reproductibilité interne de la mesure sur le Neptune de la solution NASS2, qui est de 0,32‰ (2σ, n = 5).

Dans ce cas, l'incertitude globale de ces échantillons est essentiellement le résultat de la reproductibilité interne de la mesure (0,32 ‰, 2σ, n = 5), plutôt que l'incertitude liée à la chimie (0,21 ‰, 0,14 ‰ et 0,23 ‰ pour les trois *batches*, respectivement) (Tableau 25). Une propagation des erreurs conduit à une incertitude finale comprise entre 0,35 ‰ et 0,39 ‰, 2σ. Pour les échantillons faiblement concentrés en bore, cet effet inter-*batch* peut être important et il est indispensable de le corriger. En effet, les échantillons à faible quantité de bore sont susceptibles de subir une contamination ambiante systématique (Foster et al., 2013). Ainsi, une contribution

des blancs plus forte se traduit par une augmentation de l'écart type des mesures de $\delta^{11}\text{B}$ sur un même échantillon (Foster et al., 2013).

Tableau 25 : Résultats des mesures isotopiques de bore pour un corail *Porites* EPI1. Ces mesures ont été réalisées afin d'évaluer l'effet de la quantité de bore prélevé sur la mesure des isotopes du bore par la méthode *batch* en prenant en compte le rapport entre la résine utilisée et la quantité de bore traitée. L'extraction du bore a été faite à trois quantités de bore différentes: 10, 2,5 et 1 $\mu\text{g B}$. Toutes les valeurs ont été mesurées dans une même séquence analytique dont la reproductibilité interne a été calculée à 0,32‰ (2σ , $n = 5$) à partir de la solution standard NASS2.

| Echantillon | $\delta^{11}\text{B}$ (‰) (10 $\mu\text{g B}$) | | $\delta^{11}\text{B}$ (‰) (2,5 $\mu\text{g B}$) | | $\delta^{11}\text{B}$ (‰) (1 $\mu\text{g B}$) | | Moyenne des valeurs corrigées (‰) | Ecart type des valeurs corrigées (2σ) |
|-------------|---|-------------------|--|-------------------|--|-------------------|-----------------------------------|--|
| | Valeurs mesurées | Valeurs corrigées | Valeurs mesurées | Valeurs corrigées | Valeurs mesurées | Valeurs corrigées | | |
| Correction | | 0,21 | | 0,14 | | 0,23 | | |
| NASS2 | 39,74 | 39,53 | 39,65 | 39,51 | 40,07 | 39,72 | 39,59 | 0,24 |
| NBS | 0,09 | -0,12 | -0,05 | -0,19 | - | - | -0,15 | 0,10 |
| JCP1 | 24,77 | 24,56 | 24,79 | 24,65 | 24,59 | 24,24 | 24,48 | 0,42 |
| EPI1-A | 23,49 | 23,28 | 23,53 | 23,39 | 23,45 | 23,10 | 23,26 | 0,30 |
| EPI1-B | 23,46 | 23,25 | 23,79 | 23,65 | 23,83 | 23,48 | 23,46 | 0,40 |
| EPI1-C | 23,80 | 23,59 | 23,56 | 23,42 | 23,52 | 23,17 | 23,39 | 0,42 |
| EPI1-D | 24,34 | 24,13 | 24,47 | 24,33 | 24,51 | 24,16 | 24,21 | 0,22 |
| EPI1-E | 24,59 | 24,38 | 24,68 | 24,55 | 24,29 | 23,94 | 24,29 | 0,62 |
| EPI1-F | 23,87 | 23,67 | 23,78 | 23,64 | 24,28 | 23,93 | 23,74 | 0,32 |
| EPI1-G | 23,88 | 23,67 | 24,36 | 24,22 | 24,23 | 23,88 | 23,92 | 0,56 |
| EPI1-H | 24,96 | 24,75 | 24,44 | 24,30 | 25,14 | 24,79 | 24,61 | 0,54 |

Eaux de mer de Bonus Good Hope

Un troisième exemple de la nécessité de prendre en compte un potentiel biais isotopique associé à la chimie ou à la mesure des isotopes du bore est illustré en Figure 167. Sans considérer le biais isotopique quantifié en analysant une solution d'eau de mer NASS2, les valeurs isotopiques $\delta^{11}\text{B}$ obtenues pour des échantillons d'eau de mer prélevés pendant la mission GEOTRACE Bonus Good Hope (2008) se distribuent entre 39,65 ‰ et plus de 39,9 ‰ (Figure 168A) (E. Douville, communication personnelle). Après la prise en compte des mesures réalisées pour la solution NASS2 préparées dans chaque *batch* de manière identique aux échantillons et l'application d'une correction d'un biais isotopique de l'ordre de 0,2 ‰, une cohérence des valeurs pour toutes les eaux de mer traitées ressort à la fois avec les valeurs d'eau de mer récemment publiées (Foster et al., 2010, 2013) mais également entre elles avec une reproductibilité externe des mesures proche de 0,1 ‰ (station 18, 2σ). Cette incertitude de

mesure est inférieure à la valeur de la correction systématique, de l'ordre de 0,2 ‰ (Figure 168B) (E. Douville, communication personnelle). Ces résultats attestent que la méthode *batch* peut être très reproductible mais qu'il est nécessaire d'incorporer et suivre des standards dans chaque *batch* sous peine d'obtenir des valeurs légèrement biaisées.

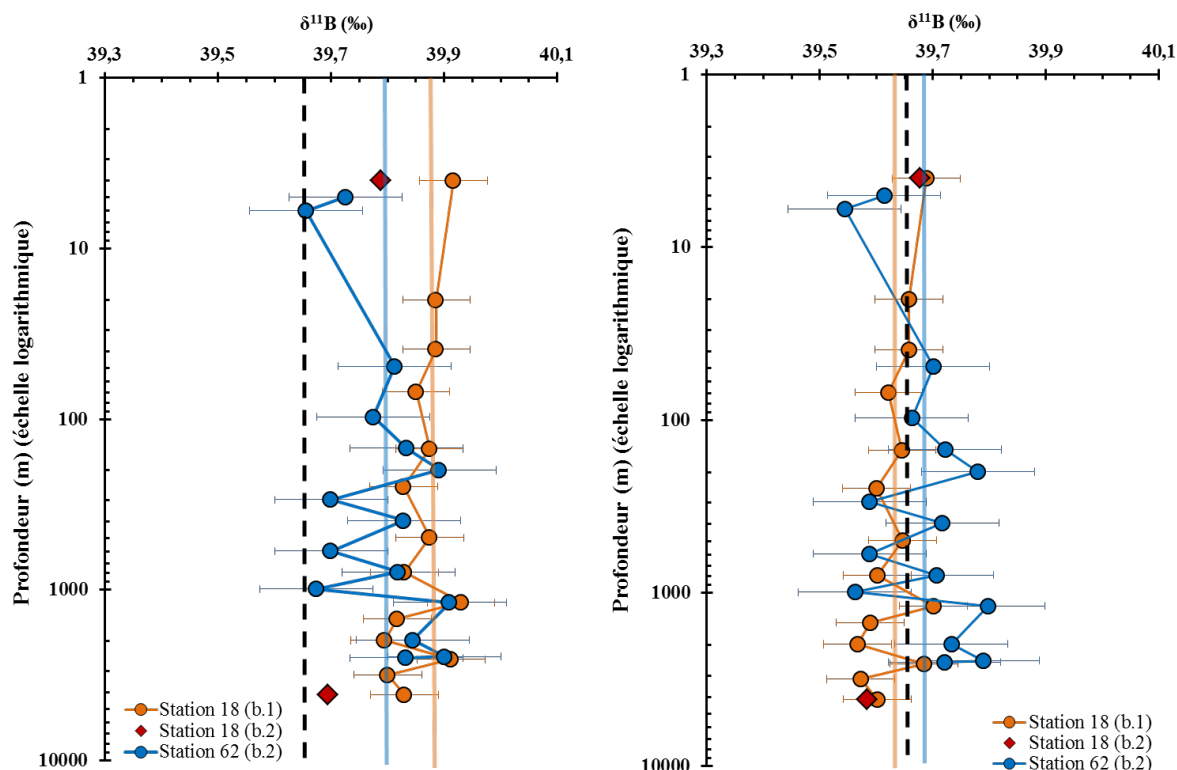


Figure 168 : (A) Résultats des mesures isotopiques du bore d'échantillons d'eau de mer prélevés pendant la campagne GEOTRACE Bonus Good Hope (sections Super 1 et 4, respectivement). Les données ont été obtenues par la méthode dite rapide sur le Neptune avec injection directe (à l'IPGP) après la préparation de deux *batches* (b.1) et (b.2). La pré-mesure par la méthode classique de la solution NASS2 utilisée comme référence dans la méthode rapide et préparée dans le *batch* 1 a donné une valeur égale à $39,88 \pm 0,20\text{‰}$ (2σ , $n = 3$) en accord avec les données récemment obtenues à l'IPGP (Douville et al., 2010; Louvat et al., 2011a). Les barres d'erreur affichées correspondent à la reproductibilité interne (1σ) obtenues à partir des mesures de cette solution standard. La mesure de 4 solutions NASS2 préparées dans le *batch* 2 a donné $39,79 \pm 0,24\text{‰}$ (2σ , $n = 4$). (B) Valeurs $\delta^{11}\text{B}$ corrigées en considérant la valeur isotopique obtenue dans ce travail par dilution isotopique pour l'eau de mer NASS2 ($39,655 \pm 0,012\text{‰}$, droite noire) et en prenant en compte les biais isotopiques observés pour chacun des *batches*. Il ressort une cohérence des données pour la station 18 une valeur moyenne égale à $39,63\text{‰}$ (droite verticale rouge) et une reproductibilité externe des mesures pour les échantillons de $0,09\text{‰}$ (2σ , $n = 14$) et pour la station 62, une moyenne de $39,68\text{‰}$ (droite verticale bleue) et une reproductibilité externe égale à $0,17\text{‰}$ (2σ , $n = 15$). Les deux échantillons de la station 18 préparés dans les deux *batches* sont en bon accord. Dans ce cas, l'incertitude liée de la chimie est plus importante que l'incertitude de la mesure.

7.5 Détermination de la composition $\delta^{11}\text{B}$ de l'eau de mer de référence NASS2 par dilution isotopique

7.5.1 La méthode de dilution isotopique

Des développements de la méthode de dilution isotopique pour spectrométrie de masse (IDMS, « *Isotopic Dilution Mass Spectrometry* ») mènent à la méthode indirecte ou dite « en deux pas ». A la mesure des rapports isotopiques d'un échantillon, d'une solution fortement enrichie pour le système isotopique étudié et d'un mélange de ces deux dernières solutions (méthode directe), s'ajoute une étape supplémentaire où la solution fortement enrichie est mélangée avec un matériel qui a le même rapport isotopique que l'échantillon (Milton et Wang, 2006). Cependant, quelle que soit la technique employée, la composition isotopique de la solution fortement enrichie doit être connue, avec les risques de contaminations et les difficultés analytiques que cela implique. Dans le cadre de l'isotopie du bore, le peu d'études qui a été réalisées utilisant la méthode de IDMS concernent essentiellement la quantification de traces en bore sur divers matériaux (Rao et al., 2010; Yang et al., 2010) ou la détermination de l'incertitude de la méthodologie de mesure, notamment par TIMS (Rao et al., 2012). Bien que la méthode de IDMS ait été récemment utilisée pour produire des standards de l'isotopie du bore par N-TIMS (Vogl et Rosner, 2012), aucune étude n'a, à ce jour, été réalisée sur le Neptune.

Dans cette étude, des mélanges ont été réalisés à partir de deux standards d'acide borique NBS SRM 951 et NBS SRM 952 appauvris par rapport à l'échantillon, la NASS2. La gamme théorique de $\delta^{11}\text{B}$, variant de -42,3 ‰ à la valeur pure de la NASS2 ($39,61 \pm 0,20$ ‰, 2σ) (Foster et al., 2010), est couverte avec un total de 17 échantillons réalisés par mélange entre différentes quantités de standards NBS SRM 951, NBS SRM 952 et NASS2 et qui sont répertoriés dans le Tableau 25.

7.5.2 Mise en œuvre du protocole

Les dilutions isotopiques utilisées dans cet exercice ont été établies par gravimétrie. Les trois solutions mères sont NBS SRM 951, NBS SRM 952 et NASS2 :

- NBS SRM 951 : $\delta^{11}\text{B} = 0\text{‰}$; $^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 4,04362 \pm 0,00137$ (Catanzaro et al., 1970) ;
- NBS SRM 952 : $\delta^{11}\text{B} = -986,84\text{‰}$; $^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 0,0053199 \pm 0,000032$ (Catanzaro et al., 1970) ;

- NASS2 : valeur estimée de $\delta^{11}\text{B} = 39,6\text{‰}$ (Foster et al., 2010, 2013) ; rapport isotopique $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ inconnu.

Les poudres d'acide borique des standards NBS SRM 951 et NBS SRM 952 ont été pesées et dissoutes dans du HNO_3 0,5N afin d'obtenir des solutions mères de concentrations en bore proches de 200 ppb. La concentration des solutions mères ne peut être mesurée avec une incertitude inférieure à 0,1% (Vogl et Rosner, 2012). Ceci est dû au fractionnement isotopique de l'eau qui contient la solution, à des phénomènes d'évaporation et au biais de la balance (Vogl et Rosner, 2012). Les balances induisent un biais lors de la pesée en raison de la différence de flottabilité entre l'objet qui est pesé et la référence en poids incorporés dans la balance. Ce biais est corrigé par la formule suivante (Vogl et Rosner, 2012) :

$$m_x = m_{x_observé} \frac{\left(1 - \frac{\rho_{air}}{\rho_{balance}}\right)}{\left(\frac{1 - \rho_{air}}{\rho_x}\right)} \quad \text{Équation 77}$$

Sachant que l'hygrométrie peut affecter la concentration du bore dans ces solutions mères, les concentrations ont été vérifiées par ICP-QMS avec une précision de 3 % (2σ) (E. Douville, communication personnelle). De même, pour l'eau de mer, il est bien établi que la teneur du bore est de l'ordre d'environ 4,5 ppm (Lee et al., 2010). Toutefois, la présence de la matrice saline rend complexe la mesure précise par ICP-QMS de la teneur en bore de la solution NASS2. Il existe donc également une incertitude de 3% sur la teneur en bore de la solution d'eau de mer utilisée. Ces solutions mères ont ensuite été diluées en pesant (précision de la balance de 0,01 mg) de chaque prise d'essai pour réaliser les différentes solutions de mélange isotopique selon le plan de dilution présenté dans le Tableau 25.

A partir de mélanges des trois solutions mères, 17 solutions ont été préparées, de manière à ce que les valeurs isotopiques se distribuent régulièrement entre -42,3 ‰ à +39,6 ‰, la valeur de l'eau de mer à déterminer. Aucun ajout n'a donc été réalisé à l'eau de mer NASS2 pour la valeur à déterminer la plus haute. La distribution isotopique est centrée autour de 0 ‰ (valeur du standard de référence NBS SRM 951). La solution NBS SRM 951 sans ajout correspond à valeur isotopique de référence 0 ‰.

Un biais de masse induit par la pipette lors des prélèvements des solutions a été mis en évidence. Une même pipette a été utilisée au cours de toute l'expérience (Tableau 26). Cependant, cette pipette présente un biais systématique de +0,012 % qui a été déterminé par gravimétrie. Les calculs théoriques ont été corrigés par ce biais constant le long de l'expérience.

D'autres paramètres comme les forces électrostatiques dues aux récipients employés (*Falcon*®, 15ml) n'ont pu être corrigés (Vogl et Rosner, 2012).

L'ensemble de ces 17 solutions a subi la chimie d'extraction des isotopes du bore en *batch* (Douville et al., 2010) avec NH_4OH et en conditions de salle blanche sous hotte à flux laminaire. Un seul *batch* a été réalisé afin que toutes les solutions aient subi des conditions identiques de préparation chimique ou de mesure sur le Neptune.

Tableau 26 : Valeurs de la composition isotopique en bore $\delta^{11}\text{B}$ (‰) attendue ou théorique pour chacune des solutions issues du mélange de la calibration isotopique de l'eau de mer NASS2. Ces échantillons sont composés de différentes proportions de standards NBS SRM 952, NBS SRM 951 et NASS2. Ces proportions sont corrigées du biais induit par la pipette lors des prélèvements des solutions mères.

| Composition des solutions(μL) | | | $\delta^{11}\text{B}$ (‰) Théorique |
|-------------------------------|-------------|-------|--|
| NBS SRM 952 | NBS SRM 951 | NASS2 | |
| 1,00 | 115,00 | - | -42,32 |
| 1,00 | 250,00 | - | -19,93 |
| 1,00 | 4720,00 | - | -1,08 |
| 0,00 | 1,00 | - | 0,00 |
| 0,00 | - | 1000 | 39,67 |
| 0,01 | - | 1000 | 39,62 |
| 0,10 | - | 1000 | 39,17 |
| 0,50 | - | 1000 | 37,18 |
| 1,01 | - | 1000 | 34,71 |
| 6,06 | - | 1000 | 10,66 |
| 10,10 | - | 1000 | -7,79 |
| 15,15 | - | 1000 | -29,90 |
| - | 1,01 | 1000 | 39,63 |
| - | 5,04 | 1000 | 39,48 |
| - | 10,08 | 1000 | 39,30 |
| - | 504,53 | 1000 | 26,99 |
| - | 1009,05 | 1000 | 20,45 |

La mesure isotopique du bore des 17 solutions a été réalisée lors de deux séquences de mesures avec le Neptune à chambre micro-cyclonique au LSCE et une par le Neptune de l'IPGP avec le système d'injection directe. Pour prendre en compte les biais isotopiques liés à l'étape de chimie (e.g. impuretés en bore des réactifs, fractionnement isotopique potentiel lié à la chimie d'extraction) ou lors de la mesure (effet mémoire du bore, biais isotopique instrumental), des corrections ont été apportées aux séquences de mesure.

Afin de prendre en compte l'erreur liée aux teneurs des solutions standards NBS SRM 951 et NBS SRM 952, un rapport de concentrations a été établi à partir des mesures isotopiques mesurées pour les quatre solutions de mélange utilisant NBS SRM 951 et NBS SRM 952 (entre -42‰ et 0‰). Cela a été réalisé en comparant les valeurs théoriques qui prennent en compte ce rapport de concentrations avec celles mesurées. La moyenne des différences entre les valeurs mesurées et celles théoriques est alors ajustée à zéro en corrigeant les valeurs mesurées par un biais isotopique constant et applicable par la suite à l'ensemble des 17 solutions du *batch* (correspondant à un biais isotopique constant pour le *batch* lié à la chimie et/ou aux conditions du jour de mesure sur le Neptune). Par itération, ces deux premières valeurs correctives sont établies en recherchant l'écart type le plus faible des différences de compositions isotopiques des 4 solutions.

Ensuite, les deux inconnues suivantes sont calculées par itération établissant une régression linéaire à partir des 17 solutions :

- le rapport de concentration en bore entre la solution mère du standard NBS SRM 951 (ou NBS SRM 952) et l'eau de mer NASS2 ;
- la valeur isotopique recherchée de l'eau de mer de référence NASS2.

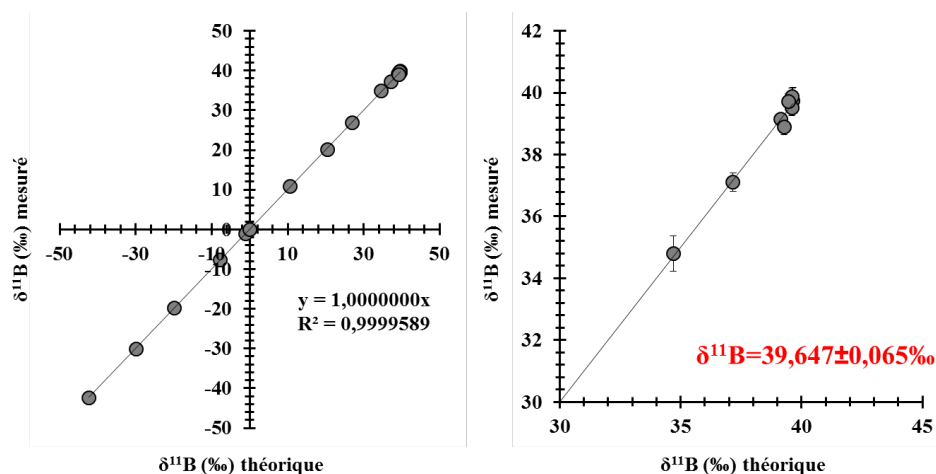


Figure 169 : Représentation de la droite de régression obtenue entre la moyenne des valeurs isotopiques mesurées (axe des ordonnées) et celles théoriques (axe des abscisses) pour les 17 solutions préparées à partir des solutions standards NBS SRM 951, NBS SRM 952 et NASS2. Les données isotopiques $\delta^{11}\text{B}$ et les barres d'erreurs associées sont présentées dans le Tableau 27.

7.5.3 Détermination de la valeur du $\delta^{11}\text{B}$ de la NASS2

De façon indépendante, chacune des trois séquences de mesure ont permis d'obtenir une valeur de $\delta^{11}\text{B}$ de l'eau de mer comprise entre $39,653 \pm 0,075 \text{ ‰}$ et $39,660 \pm 0,103 \text{ ‰}$ (Figure 170). Ces résultats montrent que la valeur isotopique déterminée pour l'eau de mer de référence NASS2 est quasi indépendante de la séquence analytique mise en œuvre sur le Neptune ou de la configuration instrumentale propre à chaque laboratoire. Ceci est notamment dû au nombre élevé de solutions analysées et au protocole de dilution isotopique mis en œuvre. En considérant la moyenne des trois mesures réalisées pour chaque solution, une quatrième valeur $\delta^{11}\text{B}$ égale à $39,647 \pm 0,065 \text{ ‰}$ a été calculée pour l'eau de mer de référence NASS2 (Figure 169).

Tableau 27 : Valeurs $\delta^{11}\text{B}$ (‰) théoriques et mesurées pour les 17 solutions préparées en vue de déterminer la composition isotopique du bore de l'eau de mer de référence NASS2. Ces solutions sont issues de mélange des solutions standard NBS SRM 952, NBS SRM 951 et NASS2. Trois mesures indépendantes ont été réalisées : deux mesures au LSCE et une à l'IPGP. Pour chaque solution, la moyenne prenant en compte les trois mesures est comparée avec la valeur théorique. L'écart isotopique entre les valeurs est présenté dans la dernière colonne du tableau.

| Composition des solutions (μl) | | | $\delta^{11}\text{B}$ (‰) Théorique | $\delta^{11}\text{B}$ (‰) Mesuré | | | | | Différence $\delta^{11}\text{B}$ mesuré moyenne et $\delta^{11}\text{B}$ théorique |
|--|------------|-------|--|----------------------------------|-----------|--------|---------|-----------------------------|--|
| NBS 952 | NBS 951 | NASS2 | | LSCE 1 | LSCE 2 | IPGP | Moyenne | Ecart type (2σ) | |
| 1,00 | 115,00 | - | -42,32 | - 42,58 | -42,31 | -42,19 | -42,36 | 0,40 | -0,04 |
| 1,00 | 250,00 | - | -19,93 | - 19,88 | -20,00 | -19,68 | -19,85 | 0,32 | 0,08 |
| 1,00 | 4720,00 | - | -1,08 | -1,12 | -1,28 | -1,02 | -1,14 | 0,27 | -0,06 |
| 0,00 | 1,00 | - | 0,00 | -0,04 | 0,23 | -0,13 | 0,02 | 0,37 | 0,02 |
| 0,00 | - | 1000 | 39,65 | 39,72 | 39,55 | 39,97 | 39,75 | 0,42 | 0,10 |
| 0,01 | - | 1000 | 39,60 | 39,64 | 39,39 | 39,53 | 39,52 | 0,25 | -0,08 |
| 0,10 | - | 1000 | 39,15 | 39,12 | 39,08 | 39,22 | 39,14 | 0,15 | -0,02 |
| 0,50 | - | 1000 | 37,16 | 37,19 | 36,94 | 37,20 | 37,11 | 0,30 | -0,05 |
| 1,01 | - | 1000 | 34,69 | 34,60 | 35,13 | 34,67 | 34,80 | 0,57 | 0,11 |
| 6,06 | - | 1000 | 10,61 | 10,81 | 10,63 | 10,78 | 10,74 | 0,20 | 0,13 |
| 10,10 | - | 1000 | -7,85 | -7,26 | -7,50 | -8,12 | -7,63 | 0,89 | 0,22 |
| 15,15 | - | 1000 | -29,98 | - 29,73 | -29,96 | -30,57 | -30,08 | 0,87 | -0,10 |
| - | 1,01 | 1000 | 39,61 | 39,94 | 39,71 | 39,95 | 39,87 | 0,28 | 0,26 |
| - | 5,04 | 1000 | 39,46 | 39,83 | 39,59 | 39,74 | 39,72 | 0,25 | 0,26 |
| - | 10,08 | 1000 | 39,28 | 38,98 | - | 38,80 | 38,89 | 0,26 | -0,39 |
| - | 504,53 | 1000 | 26,97 | 26,81 | - | | 26,81 | | 0,15 |
| | 1009,05 | 1000 | 20,43 | 20,25 | - | 20,06 | 20,16 | 0,26 | 0,27 |

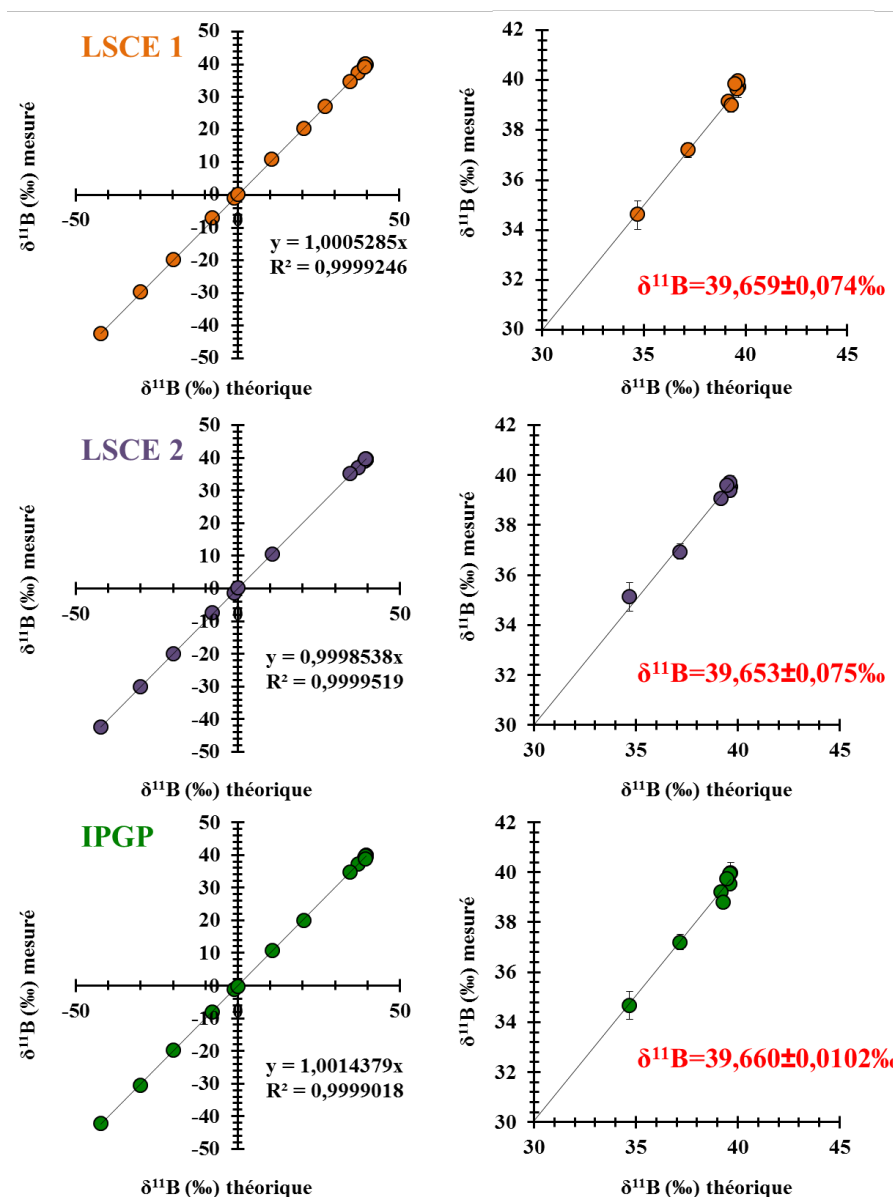


Figure 170 : Présentation des régressions linéaires obtenues par dilution isotopique pour la détermination de la composition isotopique du bore de l'eau de mer de référence NASS2. Chaque solution a été mesurée à trois reprises et de manière indépendante: deux séquences au LSCE (Neptune^{Plus} avec chambre micro-cyclonique) et une à l'IPGP (Neptune avec système d'injection directe). Dans la partie supérieure, la totalité de la droite de régression est représentée, alors que dans la partie inférieure sont représentés uniquement les résultats obtenus pour les échantillons dont la composition isotopique est proche de celle de l'eau de mer. Ceci a pour but d'illustrer la dispersion des points à l'extrémité positive des droites de régression. Les caractéristiques de chaque régression sont présentées en bas de figure : le coefficient de corrélation, la pente (a) quasi égale à 1, la valeur isotopique en bore déduite de chaque régression pour la solution NASS2 et son incertitude qui est associée à l'erreur de la pente.

7.5.4 Détermination de l'incertitude liée au protocole mis en œuvre

Pour chaque régression établie, l'erreur associée à la pente peut être utilisée pour déduire l'incertitude analytique associée à la valeur isotopique $\delta^{11}\text{B}$ obtenue pour l'eau de mer NASS2. La méthode la plus simple pour estimer l'erreur de la pente sur les droites de régression obtenues entre les valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ mesurées et attendues est la méthode des moindres carrés. Celle-ci consiste à minimiser l'écart entre les mesures et les points théoriques de la droite. Cette technique requiert l'hypothèse d'une distribution normale de l'incertitude autour de la valeur moyenne de $\delta^{11}\text{B}$.

Pour tenir compte dans le modèle mathématique des erreurs observées, on considère les données $\{y_1, y_2, \dots, y_n\}$ comme autant de réalisations d'une variable aléatoire Y et parfois aussi les données $\{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ comme autant de réalisations d'une variable aléatoire X . On dit que la variable Y est la variable dépendante ou variable expliquée et que la variable X est la variable explicative.

Les données $\{(x_i, y_i), i = 1, \dots, n\}$ peuvent être représentées par un nuage de n points dans le plan (x, y) , le diagramme de dispersion. Le centre de gravité de ce nuage est le point:

$$(\bar{x}, \bar{y}) = \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \right) \quad \text{Équation 78}$$

Rechercher une relation affine entre les variables X et Y revient à trouver une droite qui s'ajuste le mieux possible à ce nuage de points. Parmi toutes les droites possibles, on retient celle qui rend minimale la somme des carrés des écarts des valeurs observées y_i à la droite $y_i = a.x_i + b$. Si ε_i représente cet écart, appelé aussi résidu, le principe des moindres carrés ordinaire consiste à choisir les valeurs de a et de b qui minimisent l'équation suivante :

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - (ax_i + b))^2 \quad \text{Équation 79}$$

Ces valeurs, notées \hat{a} et \hat{b} , sont égales à :

$$\hat{a} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} = \frac{\text{cov}_{xy}}{s_x^2} \quad \text{Équation 80}$$

$$\hat{b} = \bar{y} - \hat{a}\bar{x} \quad \text{Équation 81}$$

Dans ce cas, comme le passage par 0 des régressions est imposé, le calcul de l'ordonnée à l'origine n'est pas nécessaire. Le forçage par 0 peut se faire uniquement dans le cas où les valeurs de l'interceptions avec les axes X et Y ne sont pas significativement différentes de 0. Les incertitudes calculées à partir de la méthode des moindres carrées pour les 4 régressions linéaires obtenues le long de cette expérience sont répertoriées dans les Tableaux 28 et 29. Ce calcul d'incertitude doit être complété par des calculs réalisés par des logiciels tenant compte du poids attribué à la dispersion des valeurs des extrémités de la droite de régression, en particulier de la NASS2, pour pouvoir obtenir une précision plus importante de la valeur $\delta^{11}\text{B}$ de la NASS2 déterminée (Vogl et Rosner, 2012).

Cependant, l'incertitude liée aux échantillons lors de la mesure isotopique du bore par le Neptune semble correspondre à l'incertitude analytique, et ce, bien que d'autres paramètres comme l'évaporation des échantillons lors du stockage, la contamination des solutions ou encore l'hétérogénéité des aliquotes d'une solution soient des sources d'incertitude connues dans le cadre de la dilution isotopique et de la détermination de la valeur exacte d'un échantillon par spectrométrie de masse (Vogl et Rosner, 2012). En effet, le taux d'évaporation d'un échantillon stocké à 25°C est 2,5 fois plus important que celui d'un échantillon stocké à 5°C dans un réfrigérateur. Dans ce cas, la concordance des trois mesures LSCE1, LSCE2 et IPGP indique que ces effets d'évaporation et contamination des échantillons sont soit négligeables, soit systématiques.

D'autre part, les incertitudes concernant l'élaboration des 17 solutions, ainsi que des solutions mères doivent être considérées. Toutefois, l'incertitude associée aux concentrations des solutions standard mères est prise en compte dans le protocole mis en œuvre au LSCE. Les erreurs associées à la dilution ou à la prise d'essai de ces solutions mères (suivies par pesée) sont considérées inférieures à celles liées aux incertitudes de mesures sur le Neptune. L'ensemble des valeurs isotopiques du bore pour l'eau de mer NASS2 obtenues à partir des trois séquences de mesure et des 4 régressions sont présentées en Figure 169 et 170. Il ressort une grande cohérence des valeurs lesquelles sont toutes comprises entre 39,653 et 39,660 ‰. De ces valeurs, il ressort une valeur moyenne égale à $39,655 \pm 0,012$ ‰ (2σ , $n = 4$).

Tableau 28 : Incertitude de la pente des régressions linéaires entre les mesures isotopiques mesurées et attendues pour la détermination de la valeur isotopique de la NASS2, obtenues par la méthode des moindres carrés.

| | | Théorique | Mesuré | Moyenne | LSCE1 | LSCE2 | IPGP |
|-----------|---|-----------|---------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Théorique | r^2 | | 0,99991 | 0,99996 | 0,99993 | 0,99995 | 0,99985 |
| | Pente | | 0,99772 | 1,00013 | 0,99980 | 0,99955 | 1,00158 |
| | Incertitude sur la pente | | 0,00249 | 0,00165 | 0,00210 | 0,00194 | 0,00317 |
| | Interception sur l'axe Y | | 1,06620 | -0,02379 | 0,02908 | 0,01289 | -0,10938 |
| | Incertitude sur l'interception avec l'axe Y | | 0,07706 | 0,05119 | 0,06506 | 0,06048 | 0,09823 |
| | <i>valeur p (sur l'interception avec l'axe Y)</i> | | | <i>0,0006</i> | <i>0,0008</i> | <i>0,0002</i> | <i>0,0120</i> |
| | | | | | | | |
| Mesuré | r^2 | | | 0,99997 | 0,99993 | 1,00000 | 0,99987 |
| | Pente | | | 1,00237 | 1,00203 | 1,00005 | 1,00383 |
| | Incertitude sur la pente | | | 0,00149 | 0,00217 | 0,00005 | 0,00296 |
| | Interception sur l'axe Y | | | -1,09185 | -1,03852 | -1,11571 | -1,17909 |
| | Incertitude sur l'interception avec l'axe Y | | | 0,04699 | 0,06818 | 0,00154 | 0,09318 |
| | | | | | | | |

Tableau 29 : Récapitulation des valeurs de la composition isotopique du bore $\delta^{11}\text{B}$ (‰) de la NASS2 obtenues par les 3 mesures (LSCE1, LSCE2 et IPGP) et de la moyenne des 3 mesures des solutions de la dilution isotopique utilisées dans cette étude. A gauche sont listées les erreurs sur la pente obtenues par la méthode des moindres carrés. En gris, la valeur finale obtenue à partir des 4 valeurs précédentes et l'écart type de celles-ci.

| Exercice | $\delta^{11}\text{B}$ (‰) calculé | Erreur sur la pente |
|----------|-----------------------------------|---------------------|
| LSCE1 | 39,659 | 0,074 |
| LSCE2 | 39,653 | 0,075 |
| IPGP | 39,660 | 0,103 |
| Moyenne | 39,657 | 0,066 |

| | |
|-----------------|---------------|
| Valeur finale | 39,655 |
| Ecart type (2s) | 0,012 |

Tableau 30 : Synthèse des valeurs $\delta^{11}\text{B}$ d'eau de mer publiées par Foster et al. (2010) actualisée des dernières valeurs identifiées depuis 2010 (en italique). Un traitement statistique basé sur 3 tests 2σ successifs est également présenté. La médiane, la moyenne, l'écart type (2σ), l'erreur type et le nombre d'études considérées des valeurs avant et après analyse statistique sont listés dans la partie grisée du tableau.

| Référence | Spectromètre de masse | $\delta^{11}\text{B}$ (‰) | Ecart type (2σ) | $\delta^{11}\text{B}$ (‰) Test à (2σ) #1 | $\delta^{11}\text{B}$ (‰) Test à (2σ) #2 | $\delta^{11}\text{B}$ (‰) Test à (2σ) #3 |
|-------------------------------|-----------------------|---------------------------|--------------------------|---|---|---|
| Vengosh et al. (1991) | NTIMS | 37,70 | 3,00 | - | - | - |
| Vengosh et al. (1992) | NTIMS | 39,00 | 3,00 | 39,00 | 39,00 | - |
| Vengosh et al. (1989) | NTIMS | 38,40 | 2,20 | 38,40 | - | - |
| Barth et al. (1997) | NTIMS | 39,70 | 0,60 | 39,70 | 39,70 | 39,70 |
| Barth et al., (1997) | NTIMS | 39,50 | 0,50 | 39,50 | 39,50 | 39,50 |
| Barth et al., (1997) | NTIMS | 40,30 | 0,60 | 40,30 | 40,30 | 40,30 |
| Spivack et Edmond (1987) | PTIMS | 39,37 | 0,20 | 39,37 | 39,37 | 39,37 |
| Spivack et Edmond (1987) | PTIMS | 39,57 | 0,20 | 39,57 | 39,57 | 39,57 |
| Spivack et Edmond (1987) | PTIMS | 39,63 | 0,20 | 39,63 | 39,63 | 39,63 |
| Spivack et You (1997) | NTIMS | 39,10 | 1,50 | 39,10 | 39,10 | - |
| Palmer et al. (1998) | NTIMS | 39,70 | 0,30 | 39,70 | 39,70 | 39,70 |
| Gaillardet et Allègre (1995) | PTIMS | 39,77 | 0,30 | 39,77 | 39,77 | 39,77 |
| Gaillardet et Allègre (1995) | PTIMS | 40,40 | 0,30 | 40,40 | 40,40 | 40,40 |
| Gaillardet et Allègre (1995) | PTIMS | 40,25 | 0,30 | 40,25 | 40,25 | 40,25 |
| Lemarchand et al. (2002) | PTIMS | 39,60 | 0,30 | 39,60 | 39,60 | 39,60 |
| Hemming et Hanson (1992) | NTIMS | 39,90 | 0,60 | 39,90 | 39,90 | 39,90 |
| Hemming et Hanson (1992) | NTIMS | 40,10 | 0,60 | 40,10 | 40,10 | 40,10 |
| Honisch et al. (2003) | NTIMS | 39,58 | 0,30 | 39,58 | 39,58 | 39,58 |
| Honisch et Hemming (2004) | NTIMS | 39,70 | 0,30 | 39,70 | 39,70 | 39,70 |
| Aggarwal et al. (2004) | MC-ICPMS | 39,45 | 0,40 | 39,45 | 39,45 | 39,45 |
| Lecuyer et al. (2002) | MC-ICPMS | 40,26 | 0,60 | 40,26 | 40,26 | 40,26 |
| Vengosh et al. (1998) | NTIMS | 40,30 | 2,00 | 40,30 | 40,30 | - |
| Foster et al. (2006) | TE-NTIMS | 39,20 | 0,80 | 39,20 | 39,20 | 39,20 |
| Foster et al. (2006) | TE-NTIMS | 37,70 | 1,20 | - | - | - |
| Gonfiantini et al. (2003) | PTIMS | 38,60 | 1,70 | 38,60 | - | - |
| Gonfiantini et al. (2003) | NTIMS | 39,09 | 0,40 | 39,09 | 39,09 | 39,09 |
| <i>Louvat et al. (2011a)</i> | <i>MC-ICPMS</i> | <i>39,89</i> | <i>0,25</i> | <i>39,89</i> | <i>39,89</i> | <i>39,89</i> |
| <i>Ishikawa et al. (2011)</i> | <i>MC-ICPMS</i> | <i>39,58</i> | <i>0,11</i> | <i>39,58</i> | <i>39,58</i> | <i>39,58</i> |
| <i>Foster et al. (2010)</i> | <i>MC-ICPMS</i> | <i>39,61</i> | <i>0,20</i> | <i>39,61</i> | <i>39,61</i> | <i>39,61</i> |
| <i>Wang et al. (2010)</i> | <i>MC-ICPMS</i> | <i>39,64</i> | <i>0,42</i> | <i>39,64</i> | <i>39,64</i> | <i>39,64</i> |
| <i>Foster et al. (2013)</i> | <i>MC-ICPMS/NTIMS</i> | <i>39,65</i> | <i>0,41</i> | <i>39,65</i> | <i>39,65</i> | <i>39,65</i> |
| Cette étude | MC-ICPMS | 39,66 | 0,01 | 39,66 | 39,66 | 39,66 |

| | | | | |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Médiane | 39,620 | 39,635 | 39,645 | 39,650 |
| Moyenne | 39,497 | 39,617 | 39,696 | 39,724 |
| Ecart type (2σ) | 1,315 | 0,948 | 0,753 | 0,659 |
| Erreur type | 0,232 | 0,173 | 0,142 | 0,132 |
| n | 32 | 30 | 28 | 25 |

7.6 Description des échantillons d'eau de mer

Cette Annexe contient les informations sur les 235 échantillons d'eau de mer étudiés pendant cette thèse et dont les résultats sont détaillés dans la Section 2.8.

Tableau 31 : Échantillons d'eau de mer analysés dans l'étude de Foster *et al.* (2010). Les échantillons proviennent des océans Pacifique, Atlantique et Austral. Deux mesures de $\delta^{11}\text{B}$ (‰) ont été effectuées. Pour chacune d'entre elles, les échantillons ont été mesurés en double, et leur moyenne calculée. La valeur de référence est calculée à partir de la moyenne finale des deux mesures. L'échantillon de la mer Méditerranée (le standard IAEA-B1) (Gonfiantini *et al.*, 2003; Tonarini *et al.*, 2003) a été mesuré 5 fois pendant la durée de l'étude et la valeur reportée correspond à la moyenne de toutes les mesures. Sa reproductibilité externe est de $\pm 0.19\%$. Finalement, les températures et la salinité de chacun des échantillons ont été extraites de Locarnini *et al.* (2006) (Adapté de Foster *et al.*, 2010).

| Localisation | Latitude | Longitude | Profondeur (m) | Température (°C) | Salinité | $\delta^{11}\text{B}$ (‰) Moyenne |
|--|----------|-----------|----------------|------------------|----------|-----------------------------------|
| Nord de Terre-Neuve | 60 | -55 | 298,00 | 4,20 | 34,90 | 39,42 |
| Nord de Terre-Neuve | 60 | -55 | 298,00 | 4,20 | 34,90 | 39,53 |
| Nord de Terre-Neuve | 60 | -55 | 1240,00 | 3,30 | 34,00 | 39,52 |
| Océan Atlantique Nord | 25 | -23 | 3,00 | 22,50 | 37,00 | 39,60 |
| Océan Atlantique Nord | 13 | -28 | 3,00 | 25,80 | 36,00 | 39,56 |
| Océan Atlantique Nord | 13 | -35 | 3,00 | 25,90 | 36,10 | 39,80 |
| Océan Atlantique Nord (chimie répétée) | 13 | -35 | 3,00 | 25,90 | 36,10 | 39,73 |
| Océan Atlantique Nord | 27 | -22 | 3,00 | 22,00 | 37,10 | 39,60 |
| Océan Atlantique Nord, BATS | 32 | -65 | 5,00 | 22,90 | 36,50 | 39,48 |
| Océan Atlantique Nord, BATS | 32 | -65 | 125,00 | 19,40 | 36,60 | 39,68 |
| Océan Atlantique Nord, BATS | 32 | -65 | 250,00 | 18,40 | 36,50 | 39,70 |
| Océan Atlantique Nord, BATS | 32 | -65 | 1000,00 | 7,20 | 35,10 | 39,60 |
| Océan Atlantique Nord, BATS | 32 | -65 | 75,00 | 20,60 | 36,60 | 39,72 |
| Océan Atlantique Nord, BATS | 32 | -65 | 500,00 | 16,90 | 36,30 | 39,67 |
| Océan Austral | -46 | -172 | 3,00 | 12,30 | 34,80 | 39,63 |
| Océan Austral | -62 | -59 | 0,00 | -0,30 | 33,80 | 39,42 |
| Océan Pacifique Nord, St. PAPA | 50 | -145 | 800,00 | 3,20 | 34,30 | 39,61 |
| Océan Pacifique Nord, St. PAPA | 50 | -145 | 25,00 | 7,90 | 32,60 | 39,64 |
| Océan Pacifique Nord, St. PAPA | 50 | -145 | 10,00 | 8,20 | 32,60 | 39,69 |
| Océan Pacifique Nord, St. 26 | 50 | -145 | 25,00 | 7,90 | 32,60 | 39,65 |
| Océan Pacifique Nord, St. 27 | 50 | -145 | 10,00 | 8,20 | 32,60 | 39,61 |
| Océan Pacifique Nord, St. 28 | 50 | -145 | 40,00 | 7,20 | 32,60 | 39,82 |
| Océan Pacifique Nord, St. 29 | 50 | -145 | 75,00 | 5,60 | 32,70 | 39,58 |
| Océan Pacifique Nord, St. 30 | 50 | -145 | 100,00 | 5,00 | 32,90 | 39,65 |
| Océan Pacifique Nord, St. 31 | 50 | -145 | 200,00 | 4,30 | 33,80 | 39,67 |
| Océan Pacifique Nord, St. 32 | 50 | -145 | 600,00 | 3,60 | 34,20 | 39,54 |
| Océan Pacifique Nord, St. 33 | 50 | -145 | 800,00 | 3,20 | 34,30 | 39,60 |
| Mer Méditerranée, IAEA-B1 | 43 | 10 | 0,00 | 18,00 | 38,10 | 39,45 |
| Océan Pacifique Nord, St. 32 | 50 | -145 | 600,00 | 3,60 | 34,20 | 39,54 |

(Suite)

| Localisation | Latitude | Longitude | Profondeur (m) | Température (°C) | Salinité | $\delta^{11}\text{B}$ (‰) Moyenne |
|------------------------------|----------|-----------|----------------|------------------|----------|-----------------------------------|
| Océan Pacifique Nord, St. 33 | 50 | -145 | 800,00 | 3,20 | 34,30 | 39,60 |
| Mer Méditerranée, IAEA-B1 | 43 | 10 | 0.00 | 18,00 | 38,10 | 39,45 |
| Médiane | | | | | | 39,61 |
| Moyenne | | | | | | 39,49 |
| Ecart type (2σ) | | | | | | 0,20 |
| Nombre d'échantillons | | | | | | 28 |
| Erreur type (2σ) | | | | | | 0,04 |

Tableau 32 : Tableau récapitulatif avec la source de tous les échantillons d'eau de mer analysées pour cette étude.

INDIGO 2 : « *Indian Gas Ocean experiment-2* »
 TOPOGULF : « *TOPO(graphic) GULF(stream)* »
 AMOCINT : « *Atlantic Meridional Overturning Circulation during INTerglacials* »
 EQPAC : « *Equatorial Pacific Process Study* »
 BSMPF-1 : « *Biodiversité et Substances Marines de Polynésie Française-1* »
 ISSS-2008 : « *International Siberian Shelf Study 2008* »

¹ Laboratoire des Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiale (LEGOS), Toulouse, France

² Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE), Gif sur Yvette, France

³ Instituto di Scienze Marine (ISMAR), Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR), Bolonia, Italie

⁴ Universität Heidelberg, Institut für Umweltphysik "Physik der Umweltarchive", Heidelberg, Allemagne

⁵ Marine Biology and Ecology Research Centre, Université de Plymouth, Royaume Uni

⁶ Universidad Autonoma de Barcelona, Barcelone, Espagne

⁷ Institut de Recherche et du Développement (IRD), Nouméa, Nouvelle Calédonie

⁸ Institut de la Recherche et du Développement (IRD), Laboratoire d'Océanographie et du Climat : Expérimentations et Approches Numériques (LOCEAN)

⁹ Department of Chemistry, Université de Gothenburg, Gothenburg, Suède

¹⁰ Ocean and Earth Science, National Oceanography Centre of Southampton, Southampton University

| Campagne océanographique | Date | Localisation | Fournisseur |
|--------------------------|----------------------|---|---|
| INDIGO 2 | Avril 1986 | Océan Indien | Catherine Jeandel ¹ |
| KERFIX | 1994 | Kerguelen (50°40'S-68°25'E), | Catherine Jeandel ¹ |
| BONUS GOOD HOPE | 2008 | Afrique du Sud, Océan Austral | Nadine Tisnerat-Laborde ² |
| BOBECO | Septembre 2011 | Mer d'Irlande et Golfe de Gascogne, Océan Atlantique | Cécile Gonzalez ² Eric Douville ² |
| ICE-CTD | Juin et Juillet 2012 | Les pentes continentales et les canyons de Lonsjup et Hafajup et la dorsale médio-Atlantique de Reykjanes (Islande) | Paolo Montagna ³ Norbert Frank ⁴ Eric Douville ² |
| METEOR | Avril 2011 | Mer Ionienne en mer Méditerranée | Paolo Montagna ³ |

(Suite)

| Campagne océanographique | Date | Localisation | Fournisseur |
|--------------------------|---------------------------|--|--|
| DECORS | Août 2011 | Détroit de Sicile en mer Méditerranée | Paolo Montagna ³ |
| VULCANO | Juin 2012 | Site d'activité volcanique sous-marin, Iles Vulcain, mer Méditerranée, Italie | Jason Hall-Spencer ⁵ Anaid Rosas ⁶ |
| TOPOGULF | N/A | Océan Atlantique Equatorial | Catherine Jeandel ¹ |
| AMOCINT | 2008 | Côte nord-est Atlantique | Catherine Kissel ² |
| SIGNATURE | N/A | Océan Atlantique Nord | Catherine Jeandel ¹ |
| SEARISE 2 | 30 Juin à 30 Juillet 1980 | Dorsale Est-Pacifique | Catherine Jeandel ¹ |
| EQPAC | Ete 1995 | Le long du méridien 140°W, Océan Pacifique | Catherine Jeandel ¹ |
| BSMPF-1 | Aout et Septembre 2009 | les Iles Sous Le Vent (Société) et les Iles Marquises, Océan Pacifique | John Butscher ⁷ Guy Cabioch ⁸ |
| Nouvelle Calédonie | 2006 et 2006 | Ilot Laregnère et Fausse Passe d'Iutoé à l'intérieur du lagon de Nouvelle Calédonie, Océan Pacifique | Guy Cabioch ⁸ Eric Douville ² John Butscher ⁷ |
| ISSS-2008 | 2008 | Plateau sibérien, Océan Arctique | Leif Anderson ⁹ |
| Trajets commerciaux | 2008 | Espagne-Angleterre | Toby Tyrrel ¹⁰ |

Tableau 33 : Résumés des objectifs des Campagnes océanographiques et des prélèvements des échantillons d'eau de mer qui ont été analysés dans le cadre de cette étude sur l'homogénéité de l'eau de mer.

TOPOGULF : « *TOPO(graphic) GULF(stream)* »

AMOCINT : « *Atlantic Meridional Overturning Circulation during INTerglacials* »

EQPAC : « *Equatorial Pacific Process Study* »

BSMPF-1 : « *Biodiversité et Substances Marines de Polynésie Française-1* »

ISSS-2008 : « *International Siberian Shelf Study 2008* »

| Campagne océanographique | Objectifs des campagnes |
|--------------------------|---|
| INDIGO 2 | - Contraindre le Courant Indonésien dans l'ouest de l'Océan Indien à travers des mesures de radiocarbone et de tritium. |
| KERFIX | - Paramétrer les échanges d'oxygène et de CO ₂ entre l'océan et l'atmosphère pour mieux comprendre les processus qui gouvernent ces échanges. - Observer et interpréter les variations saisonnières et interannuelles des flux de carbone et d'autres éléments chimiques qui sont associés avec le site. - 8 échantillons d'eau de mer ont été prélevés à 0 et 10 m de profondeur le 14 Mars, 12 Juin et 28 Aout 1994 et le 8 Janvier 1995 et analysés pour le $\delta^{11}\text{B}$. |

(Suite)

| Campagne océanographique | Objectifs des campagnes |
|--------------------------|--|
| BONUS GOOD HOPE | <ul style="list-style-type: none"> - Etablir de 5 sections hydrographiques dans le but de contraindre la circulation océanique régionale avec des mesures de ^{14}C. Pour chaque profil en profondeur, des CTD-rosettes de 12 flacons Niskin de 1L ont été employées. Environ 100 échantillons ont été prélevés. - Les sections 1 (S1) et 4 (S4) ont été sélectionnées comme les plus représentatives de l'échantillonnage pour la mesure du $\delta^{11}\text{B}$. |
| BOBECO | <ul style="list-style-type: none"> - Déterminer l'interaction entre les coraux profonds, les poissons et les activités de pêcheries dans le but de développer des outils de suivi et de prédiction dans le cadre du management des eaux profondes européennes et par extension internationales. - Etudier la biodiversité des récifs coralliens profonds pour faire des études comparatives de l'évolution de la biodiversité des récifs déjà visités quelques années auparavant, et découvrir de nouveaux récifs coralliens. - Le prélèvement d'échantillons de coraux profonds et d'eau de mer et a été accompagné de mesure du pH par spectrophotométrie. |
| ICE-CTD | <ul style="list-style-type: none"> - Approfondir les connaissances de la dynamique des récifs coralliens profonds du sud de l'Islande, leur lien génétique avec les récifs de l'Océan Atlantique Nord-Est et de la mer Méditerranée. - Etudier l'impact de la pêche sur les récifs coralliens régionaux. - Etudier les conditions environnementales régionales en incluant la géochimie des éléments et des isotopes traces. L'évolution de ces paramètres sera également contrainte par des reconstitutions paléo-climatiques. <p>Les plongées ont été réalisées dans trois régions contenant des coraux fossiles et vivants et préalablement explorées au cours de missions précédentes : cette dernière constitue une région caractérisée par des basaltes et de nombreux sites d'activité volcanique.</p> |
| METEOR | <ul style="list-style-type: none"> - Cartographier et prélever des coraux profonds en mer Méditerranée. - Approfondir les connaissances de la dynamique des récifs coralliens profonds de la Mer Méditerranée. |
| DECORS | <ul style="list-style-type: none"> - Cartographier et prélever des coraux profonds en mer Méditerranée. - Approfondir les connaissances de la dynamique des récifs coralliens profonds de la Mer Méditerranée. |
| VULCANO | <ul style="list-style-type: none"> - Etudier l'impact de l'acidification de l'eau de mer induite par un site d'émission de gaz volcaniques à proximité des Iles Vulcain sur les organismes et écosystèmes marins. |
| TOPOGULF | <ul style="list-style-type: none"> - Obtenir à la fois une meilleure description et une compréhension de la circulation générale, en particulier dans la région de la dorsale médio-atlantique à travers des sections d'hydrologie (température, salinité, oxygène dissous et sels nutritifs), des mesures de courants au point fixe, des suivis de flotteurs lagrangiens de surface et de sub-surface, et des observations géochimiques. |
| AMOCINT | <ul style="list-style-type: none"> - Etudier la variabilité spatio-temporelle de la circulation océanique en Atlantique nord pendant les stades chauds (interglaciaires). - Prélever des sédiments marins dans des zones connues pour leur fort taux de sédimentation pendant les stades chauds, ceci afin d'obtenir la résolution temporelle cherchée lors des analyses futures au laboratoire. Ces analyses permettront aux scientifiques européens impliqués dans ce projet de reconstruire les périodes de forte ou de faible activité de la boucle de circulation thermohaline. |
| SIGNATURE | <i>(Informations non disponibles)</i> |

(Suite)

| Campagne océanographique | Objectifs des campagnes |
|--|--|
| SEARISE 2 | <ul style="list-style-type: none"> - Vérifier l'hypothèse selon laquelle il existerait une relation directe entre la vitesse d'ouverture à l'axe des dorsales et l'intensité de l'hydrothermalisme sous-marin. - Préciser l'importance et la répartition géographique sur la dorsale du Pacifique oriental des dépôts de sulfures. - Des échantillons d'eau de mer à différentes profondeurs ont été prélevés à proximité des sites hydrothermaux et analysés dans le but de étudier une possible influence de cet hydrothermalisme sur l'isotopie du bore. |
| EQPAC | <ul style="list-style-type: none"> - Déterminer les flux de carbone et d'autres éléments impliqués dans les processus contrôlant ces flux entre la zone euphotique de l'Océan Pacifique équatorial, l'atmosphère et l'océan profond. - Cet ensemble de Campagnes sur 4 trajets le long du méridien 140°W pendant l'année 1992 (3 Février-9 Mars, 19 Mars-15 Avril, 5 Août-18 Septembre et 24 Septembre-21 Octobre). s'inscrit dans le cadre de l'étude des flux océaniques globaux mené par les Etats-Unis US JGOFS (« <i>U.S. Joint Global Ocean Flux Study</i> »). |
| BSMPF-1 | - Etudier les substances naturelles présentes dans les récifs coralliens. |
| Nouvelle Calédonie | <ul style="list-style-type: none"> - Suivi du pH et des conditions environnementales à l'intérieur et à l'extérieur du lagon. - Discerner un possible impact de la sédimentation et des différences saisonnières plus marquées à l'intérieur du lagon, et des phénomènes d'upwelling côtier qui ont été mis en évidence à l'extérieur du lagon |
| ISSS-2008 « <i>International Siberian Shelf Study</i> 2008 » | - Fournir de nouvelles données observationnelles sur le transport et le devenir des eaux, sédiments et carbone des plateaux continentaux de la Sibérie de l'est et de l'Arctique. |

7.7 Influence potentielle de la densité du polype sur les isotopes du bore

Les rayons X sont des rayons lumineux très énergétiques capables de traverser certains matériaux. Lorsque un faisceau de rayons X traverse un matériau, on constate une disparition progressive du nombre de particules incidentes directement transmises en raison de différentes interactions avec la matière (absorption et/ou diffusion). C'est ce phénomène, appelé atténuation, qui est mesuré et qui détermine la densité du matériau.

A présent, aucune mesure de densité n'a été effectuée pour les coraux profonds. La taille du faisceau doit être inférieure à la taille de bandes de croissance que l'on doit observer, et la résolution doit permettre de distinguer des niveaux de gris à l'échelle des variations de densité de l'échantillon.

Une première étude a été faite sur des polypes de *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* prélevés en Norvège par un scanner médical à l'Hôpital privé Jacques Cartier à Massy Palaiseau, à une résolution de 350 μm et à une énergie de 120 kV, comme la plupart des études de tomographie (Chalker and Barnes, 1990 ; Bosscher, 1993 ; Bessat et al., 1997 ; Helmle et al., 2000 ; Bessat and Buigues, 2001 ; Cantin et al., 2010) (Figure 171). Cependant, contrairement aux coraux tropicaux utilisés comme standards, les coraux profonds analysés et le standard de calcite inorganique induisent une saturation du signal du scanner (Figure 171) ; il est donc nécessaire d'employer des énergies de faisceau plus faibles. De plus, l'absence de variation de niveaux de gris au sein de la paroi des polypes de *Lophelia pertusa* étudiés indique que la résolution du Scanner employé est trop importante pour observer des différences de densité dans la paroi d'un polype (Figure 171).

Pour résoudre ces problèmes, les mesures ont été réalisées par un tomographe à faible résolution dédié à l'étude de matériaux (Figure 172). Ce scanner fait partie de la plate-forme d'Accès Scientifique à la Tomographie à Rayons X (AST-RX), rattachée à l'UMS CNRS/MNHN 2700 « Outils et méthodes de la systématique intégrative », du Muséum National d'Histoire Naturelle. Le tomographe « *v|tome|x L 240-180* » de la société « *GE Sensing & Inspection Technologies phoenix x|ray* » permet des analyses en micro-foyer et en nano-foyer (selon la taille du faisceau, pour obtenir une grande gamme de résolutions). Il se compose de: deux tubes interchangeables (tube RX micro-foyer 240 kV/320 W avec une détectabilité jusqu'à 1 μm et tube RX nano-foyer 180 kV/15 W avec une détectabilité jusqu'à 500 nm), détecteurs de 400×400 mm

avec une matrice de 20242 pixels (taille de pixel : 200x200 μm). Les images acquises sont ensuite visualisées par Fiji (Image J).

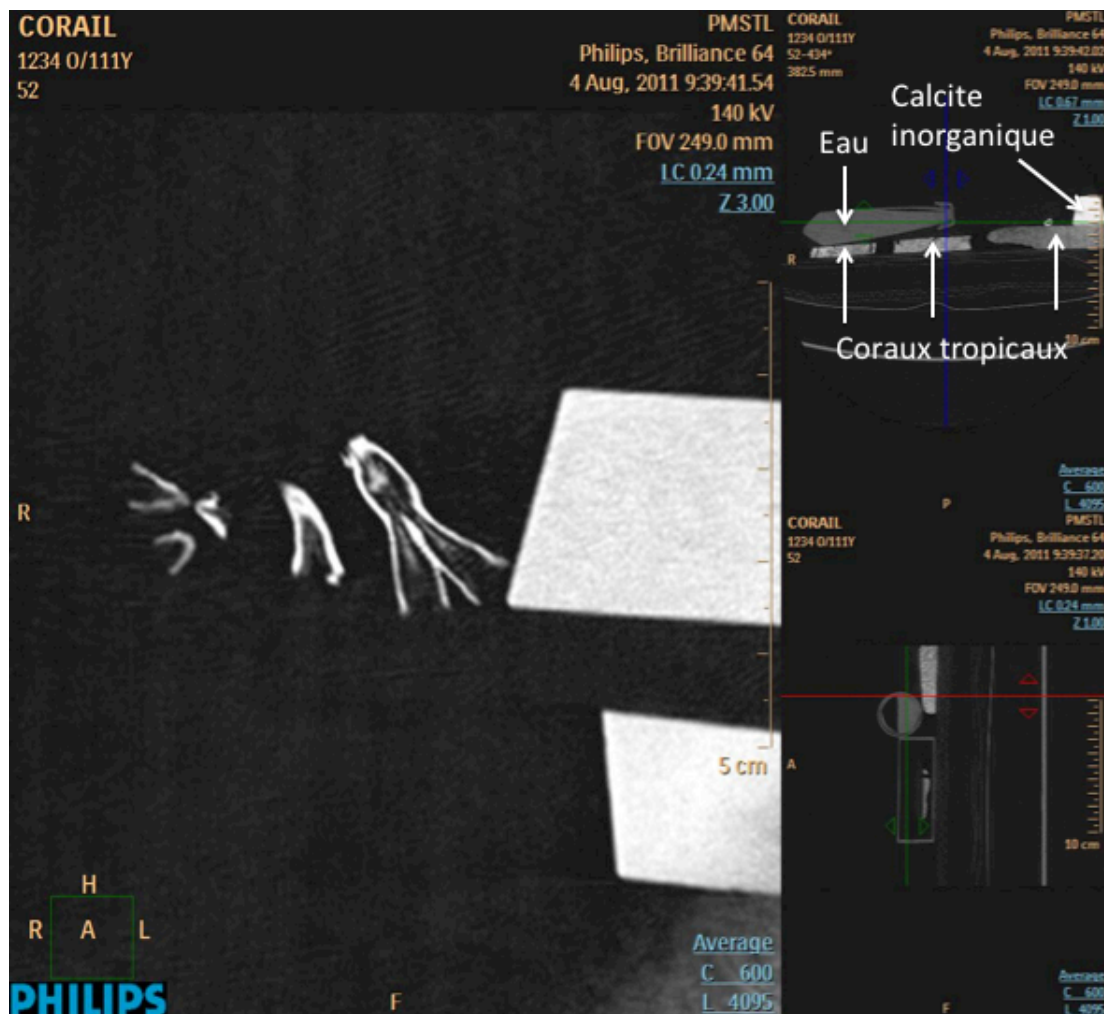


Figure 171 : Etude de densité de fragments de *Lophelia pertusa* prélevés en mer de Norvège par un Scanner médical à 350 μm de résolution calibré à l'aide d'une calibration par de l'air (Hôpital privé Jacques Cartier, Massy Palaiseau). Les niveaux de gris indiquent que l'aragonite des polypes analysés est en saturation de signal pour le Scanner, de même que le standard de calcite inorganique (rhomboïdes blancs). D'autre part, l'absence de variation de niveaux de gris au sein de la paroi des polypes indique que la résolution du Scanner employée est trop importante pour observer des différences de densité au sein de la paroi d'un polype.

Plus la résolution souhaitée est faible, plus le volume analysé sera petit. Ainsi, pour obtenir une résolution de 5 μm , le volume analysé est de 1 cm^3 . Ceci requiert en plus un

positionnement de l'échantillon et des standards de façon à ce que les rayons X les traversent au cours d'une même analyse sur le portoir giratoire du tomographe (Figure 173).

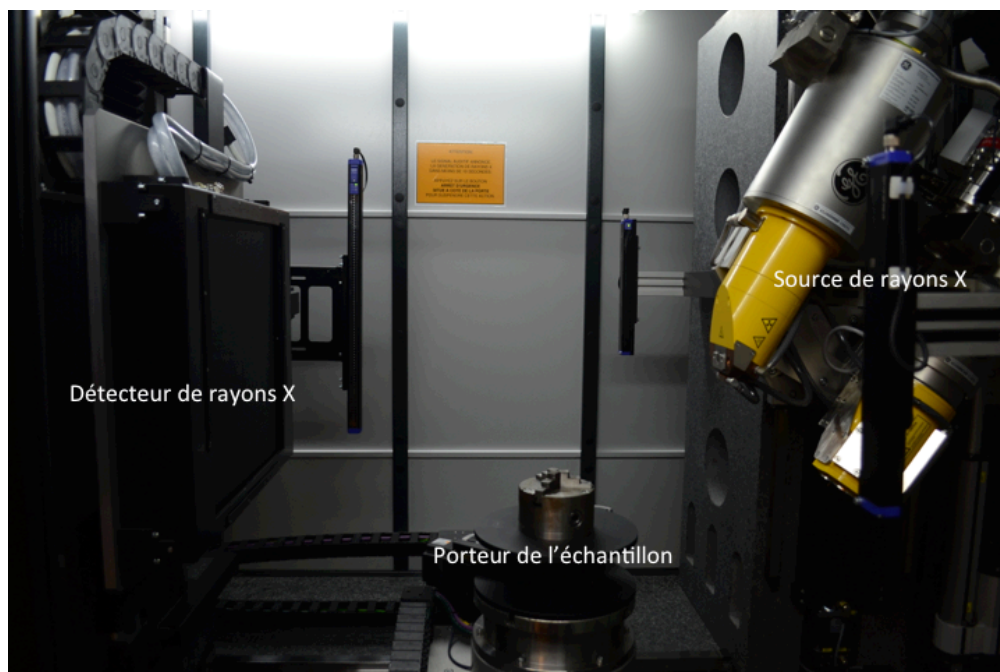


Figure 172 : Photographie du scanner AST-RX du Muséum National d'Histoire Naturelle. À droite, la source mobile de rayons X va se positionner à la distance requise de l'échantillon pour obtenir la résolution souhaitée. L'échantillon est positionné sur le portoir, qui tourne sur lui-même. À gauche, le détecteur de rayons X va enregistrer l'atténuation induite par l'échantillon pour tous les plans de son parcours de 360°.

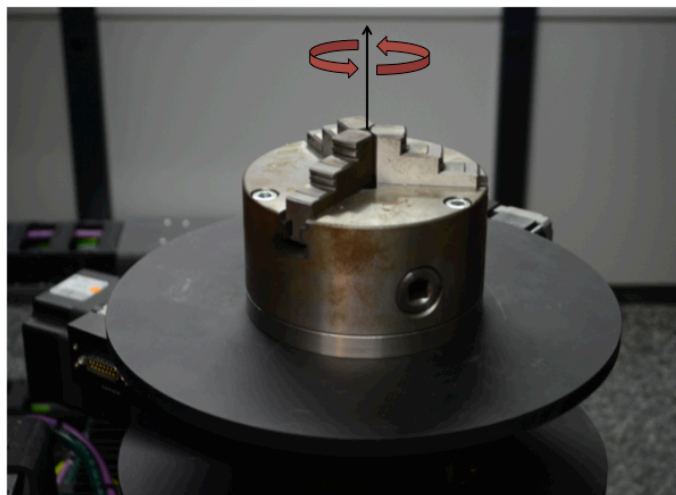


Figure 173 : Photographie du portoir d'échantillons du Scanner AST-RX du Muséum National d'Histoire Naturelle. L'axe principal de l'échantillon doit être placé verticalement, et l'échantillon doit être aussi linéaire que possible, de façon à uniformiser au maximum les différences d'atténuation qui seraient dues à la morphologie de l'échantillon.

Une première acquisition a indiqué que l'énergie nécessaire pour obtenir des variations de densité au sein d'un squelette corallien devait être comprise entre la limite de l'application du micro-foyer et du nano-foyer. Ainsi, dans le but de décerner des variations de densité à la plus petite résolution possible, 5 μm , une première acquisition a été faite à 185 kV en micro-foyer (Figure 174). Cette acquisition n'a pas montré de différences de densité au sein de la paroi du polype (Figure 174). Pour augmenter la sensibilité de l'acquisition, une deuxième acquisition a été réalisée à 185 kV, mais à une résolution de 7 μm (Figure 175). En théorie, comme les COC de *Lophelia pertusa* mesurent environ 30 μm de diamètre (Blamart et al., 2005; Rollion-Bard et al., 2010), cette résolution devrait permettre de différencier des variations de densité liées à la présence de microstructures. Cependant, aucune différence de niveau de gris n'a été trouvée par le logiciel de traitement d'images Fiji (Figure 175).

Ces deux acquisitions ont été réalisées sur deux échantillons différents, prélevés en mer d'Irlande pendant la plongée sur le Canyon de Logachev et dans le Golfe de Gascogne pendant la plongée sur le Canyon de Petite Sole, au cours de la mission BOBECO. Ces deux polypes correspondent aux derniers polypes de la branche du corail prélevée par le ROV. Les deux échantillons se trouvent dans des zones caractérisées par différentes profondeurs (environ 900 m pour l'échantillon de Logachev, et 600 m pour l'échantillon de Petite Sole), de température (environ 7°C pour l'échantillon de Logachev, et 10°C pour l'échantillon de Petite Sole). La différence de salinité est très faible, d'environ 0,1.

Les deux acquisitions ne montrent pas de différence de densité entre les deux polypes (Figures 174 et 175). Ceci indique que la température, la profondeur et la salinité n'induisent pas de différences majeures dans la densité des coraux, ou alors que la gamme des paramètres étudiés n'est pas assez grande pour en apercevoir leur influence sur la densité du squelette de ces polypes. Les acquisitions réalisées par le tomographe AST-RX du Muséum National d'Histoire Naturelle sont constituées d'environ 2000 images chacune. Une reconstitution en trois dimensions est possible grâce à l'outil de compilation du logiciel d'imagerie Fiji (Figure 176).

La difficulté de mettre en évidence les différences de densité dans le squelette de ces deux polypes de *Lophelia pertusa* est aussi observée sur les coraux de culture pour les espèces *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* (Berzunza Sanchez, 2011) (Figure 177). L'étude a été réalisée pour chacun des traitements de pCO₂ sur la totalité des espèces (*Madrepora oculata*, *Lophelia pertusa* et *Desmophyllum dianthus*) à partir des mesures de taux de calcification et d'extension linéaire (Berzunza Sanchez, 2011). La variation de densité est particulièrement élevée pour le traitement C. A l'inverse, le traitement A montre une très faible variation de la densité dans l'ensemble des individus (Berzunza Sanchez, 2011) (Figure 177). Cependant,

d'après le test Student par ANOVA, ces différences ne sont pas significatives (Berzunza Sanchez, 2011). L'absence de différence de densité à des résolutions de 5 à 7 μm peuvent indiquer que les COC et les fibres ont la même densité, ou alors l'outil de tomographie employé n'est pas assez sensible ou ne possède pas la résolution pour détecter des variations de densité aussi faibles dans le squelette.

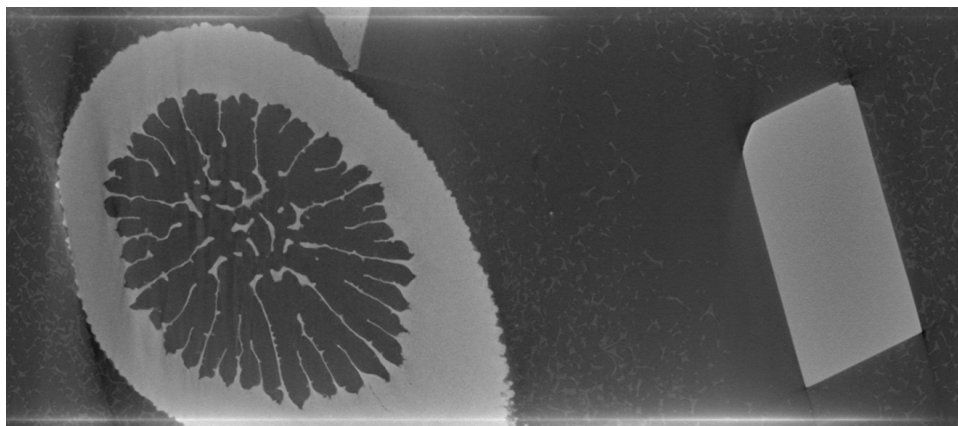


Figure 174 : Image de scan réalisé à 185 kV et à 5 μm de résolution. Aucune différence de niveau de gris n'a été mise en évidence dans la paroi de *Lophelia pertusa*. Les variations de gris aperçues autour du polype sont un effet de bord du faisceau de rayons X. Cet échantillon a été prélevé pendant la plongée de Petite Sole, dans le Golfe de Gascogne, pendant la mission BOBECO.

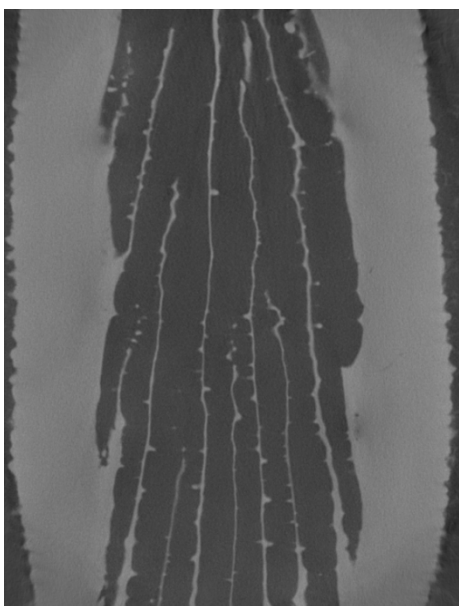


Figure 175 : Image de scan réalisé à 185 kV et à 7 μm de résolution. Aucune différence nette de niveau de gris n'a été mise en évidence au sein de la paroi de *Lophelia pertusa*. Les variations de gris que l'on peut apercevoir au niveau du contour et de l'insertion des septes dans la paroi sont un effet de bord du faisceau de rayons X. Cet échantillon a été prélevé pendant la plongée de Logachev, en mer d'Irlande, pendant la mission BOBECO.

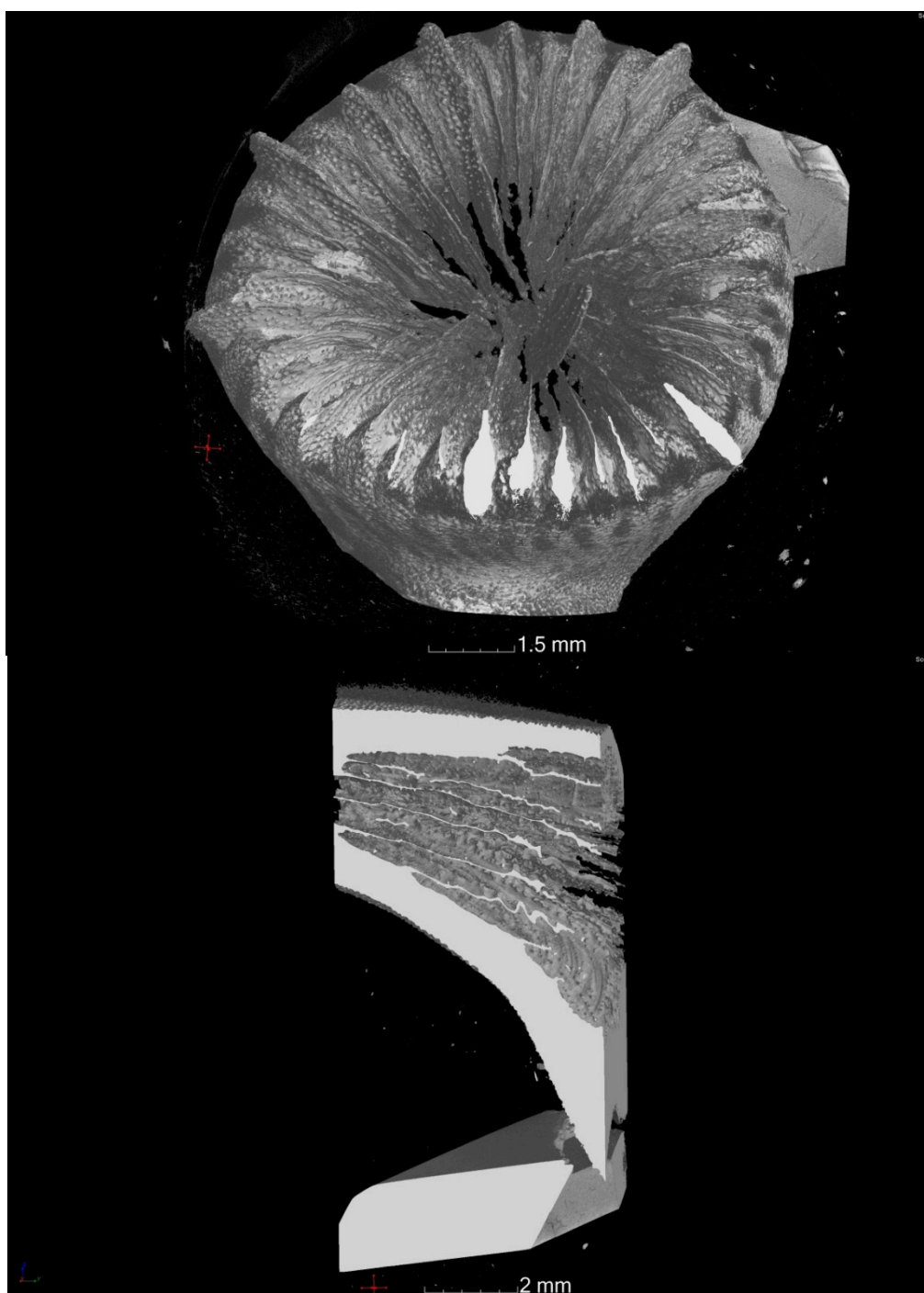


Figure 176 : Reconstitutions en trois dimensions de la morphologie des polypes des deux acquisitions réalisées par le tomographe AST-RX. A noter ici que les niveaux de gris n'indiquent pas la densité mais la texture des polypes reconstruite à partir de l'imagerie et qui illustre la résolution de la technique. Cet échantillon a été prélevé pendant la plongée de Petite Sole, dans le Golfe de Gascogne, pendant la mission BOBECO.

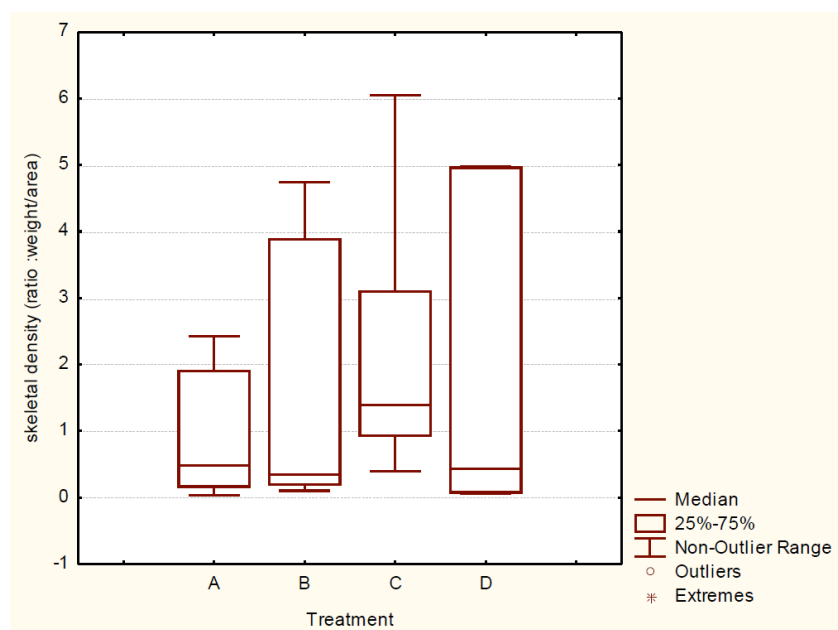


Figure 177 : Variation de la densité du squelette en fonction des variations de pCO₂ subies par les échantillons de culture. Pour chaque traitement, la totalité des individus des espèces *Madrepora oculata*, *Lophelia pertusa* et *Desmophyllum dianthus* ont été considérées. Malgré la variabilité mise en évidence entre les traitements, ces différences ne sont pas significatives (Berzunza Sanchez, 2011).

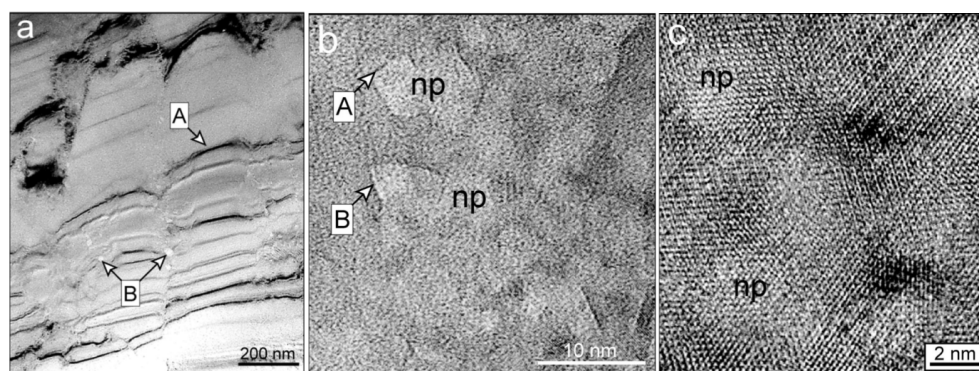


Figure 178 : Images en microscopie électronique à transmission (MET). (A) Faible amplification de la structure interne du squelette de *Corallium rubrum*. Les bords continus des unités cristallines sont représentés par la lettre A. Des variations de contraste indiquent la présence de pores à échelle nanométrique (indiquées par la lettre B). (B) Images MET montrant la structure interne des unités sous-micrométriques composées d'unités nanométriques (2-5 nm) assemblées. (C) Image TEM à haute résolution sur les bords d'unités cristallines de calcite magnésienne, qui indique que chaque domaine nanométrique est monocristallin. Le parallélisme entre les bords des unités cristallines montre que les axes cristallographiques pour tous les domaines sont pratiquement parallèles. Le faible contraste entre les régions cristallines indiquent la présence de la porosité à échelle nanométrique (Vielzeuf et al., 2008).

En ce qui concerne les coraux à zooxanthelles, des études de densité par des rayons X ont révélé une porosité très importante. Pour les coraux profonds, le squelette ne présente pas de pores au sens de la porosité des coraux tropicaux. Il semble que les pores soient de taille beaucoup plus petite. Les coraux profonds sont donc plus denses, comme le montrent nos résultats (Figures 174-176). Une étude par microscopie électronique à transmission dans le corail rouge solitaire non Scléactiniaire *Corallium rubrum* mettent en évidence la présence de pores de taille nanométrique. Ceci a été fait par des énergies de 200-300 kV et des résolutions de 0,21-0,28 μm (Vielzeuf et al., 2008) (Figure 178). Pour obtenir des variations de densité chez *Lophelia pertusa* et *Madrepora oculata*, il serait donc nécessaire d'employer des outils à rayons X plus puissants et à plus faible résolution, comme par exemple le Synchrotron.

7.8 La datation des coraux de *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* prélevés en Mer de Norvège

Avant tout exercice de paléo-reconstitution à partir de coraux, il est nécessaire de définir la durée de vie et sa croissance afin d'obtenir un modèle d'âge. Dans un premier temps, nous connaissons la date de la mort des deux colonies, qui correspond à l'année du prélèvement des échantillons, c'est-à-dire 2007.

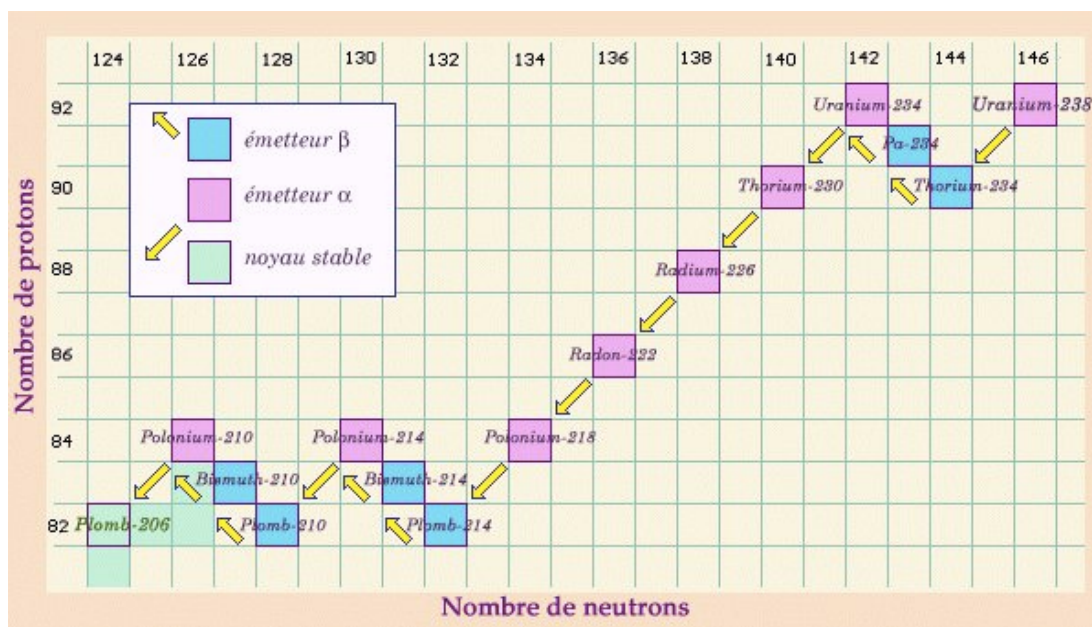


Figure 179 : Schéma de désintégration des isotopes de l'uranium ^{238}U .

Comme les espèces *Madrepora oculata* et *Lophelia pertusa* ne présentent pas de bandes annuelles ou saisonnières, la détermination de leur taux de croissance et la datation de l'enregistrement corallien est faite à l'aide d'outils géochimiques : les isotopes du plomb ($^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$), les isotopes de l'uranium et du thorium (U/Th) et la datation par radiocarbone (^{14}C). Les deux premières techniques sont basées sur la désintégration du système isotopique de l'uranium ^{238}U (Figure 179). Les deux colonies prélevées en mer de Norvège ont été datées par les techniques de $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$, U/Th et ^{14}C . Les deux premières techniques ont permis d'avoir un premier aperçu de l'âge et du taux de croissance des échantillons. Le modèle d'âge a été confirmé et affiné grâce aux mesures de ^{14}C .

La méthode de datation du plomb ($^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$)

La méthode de datation de $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ s'est révélée être un outil puissant pour la datation de coraux profonds (Adkins et al., 2004). Cette technique est basée sur un déséquilibre dans la famille de l'uranium ^{238}U . Le ^{210}Pb atmosphérique, issu de la désintégration du ^{222}Rn atmosphérique précipite et il est entraîné depuis les eaux de surface vers les eaux intermédiaires et profondes où il s'accumule à la surface des sédiments et des coraux (Sabatier et al., 2012).

Pour les échantillons *Lophelia pertusa* et *Madrepora oculata*, le taux de croissance a été calculé en considérant les différents modes d'incorporation dans les coraux du ^{210}Pb et du ^{226}Ra . Pour cela, la décroissance exponentielle du ^{210}Pb incorporé initialement ($^{210}\text{Pb}_0$), la décroissance du ^{210}Pb liée au ^{226}Ra et la contamination de ^{210}Pb associée aux précipitations d'oxyde de manganèse et de fer à la surface du corail sur les parties les plus âgées du corail, ont été prises en compte (Sabatier et al., 2012). Cette méthode suppose que :

- la portion de ^{210}Pb initialement incorporée dans le corail et présente au moment de sa mort est négligeable ; dans ce cas contraire, elle doit pouvoir être estimée (Sabatier et al., 2012) ;
- le carbonate reste en système clos (c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'échanges avec l'extérieur) (Sabatier et al., 2012).

L'activité du ^{210}Pb avec le temps est décrite par l'équation :

$$(^{210}\text{Pb}) = \frac{\lambda_{210}}{\lambda_{210} - \lambda_{226}} (^{226}\text{Ra}) (1 - e^{\lambda_{210}t}) \quad \text{Équation 82}$$

Les parenthèses indiquent les activités spécifiques, λ correspond à la constante de désintégration et t est le temps depuis la fermeture du système (au moment de la précipitation et la consolidation du CaCO_3). La demi-vie du ^{210}Pb (22,3 ans) est bien moins importante que celle du ^{226}Ra (1600 ans), ainsi l'équation précédente peut être simplifiée en :

$$(^{210}\text{Pb}) = (^{226}\text{Ra})(1 - e^{-\lambda_{210}t}) \quad \text{Équation 83}$$

Le taux de croissance pour l'espèce *Madrepora oculata* a été estimé à $2,58 \pm 0,19$ polypes. an^{-1} , ou $14,4 \pm 1,1 \text{ mm} \cdot \text{an}^{-1}$ (Figure 180). Ceci correspond à une durée de vie de l'organisme de 31 ± 3 ans (1σ) (Sabatier et al., 2012). Par contre, l'échantillon de *Lophelia pertusa* présente une complexité majeure, en raison de son mode de croissance (pour rappel, trois branches indépendantes ont été prélevées, à défaut d'une seule branche continue) et de la présence d'une phase détritique, qui rendent difficile l'établissement d'un modèle d'âge par la technique $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ (Sabatier et al., 2012). En effet, d'une part, cet échantillon présente une activité de ^{228}Th très élevée par rapport à la désintégration de son père ^{228}Ra . La demi-vie du ^{228}Th est de 1,91 an ; en conséquence, pour les échantillons les plus âgés le rapport d'activité $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ doit être à l'équilibre avec ses descendants dans un système fermé. L'excès en ^{228}Th implique que ce système a subi un dépôt de radionucléides après l'arrêt de la croissance. De plus, certains polypes auraient une contamination géochimique liée à la présence d'oxydes de manganèse et de fer (Sabatier et al., 2012) (Figure 181). Aucune des deux contaminations n'ont pu être totalement éliminées par les processus de nettoyage lors de la préparation des échantillons et sont donc susceptibles d'affecter la chronologie $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$. Après une correction des contaminations à partir de l'analyse des concentrations élémentaires de Mn et Fe pour chaque polype, le modèle d'âge de l'échantillon *Madrepora oculata* été révalué en accord avec l'âge obtenu par la datation par le radiocarbonate (Figure 181) (Sabatier et al., 2012). De plus, il est alors possible d'estimer un taux de croissance linéaire pour les branches 1 et 3 de 0,34 et 0,32 polypes. an^{-1} respectivement (Figure 180). Ceci équivaut à un âge d'environ 18 ans pour la première branche. Pour la troisième branche, le faible nombre de mesures considérées ne permet pas de conclure sur son âge.

Technique de la datation U/Th

Dans l'eau de mer, l'uranium est soluble, contrairement au thorium, qui est adsorbé sur les particules et sédimente très rapidement. Par conséquent, chaque cristal d'aragonite formé intègre de l'uranium, mais peu ou pas de thorium. Au fur et à mesure que le temps passe, si le cristal reste un système chimiquement clos, du thorium ^{230}Th s'accumule. La période du ^{230}Th

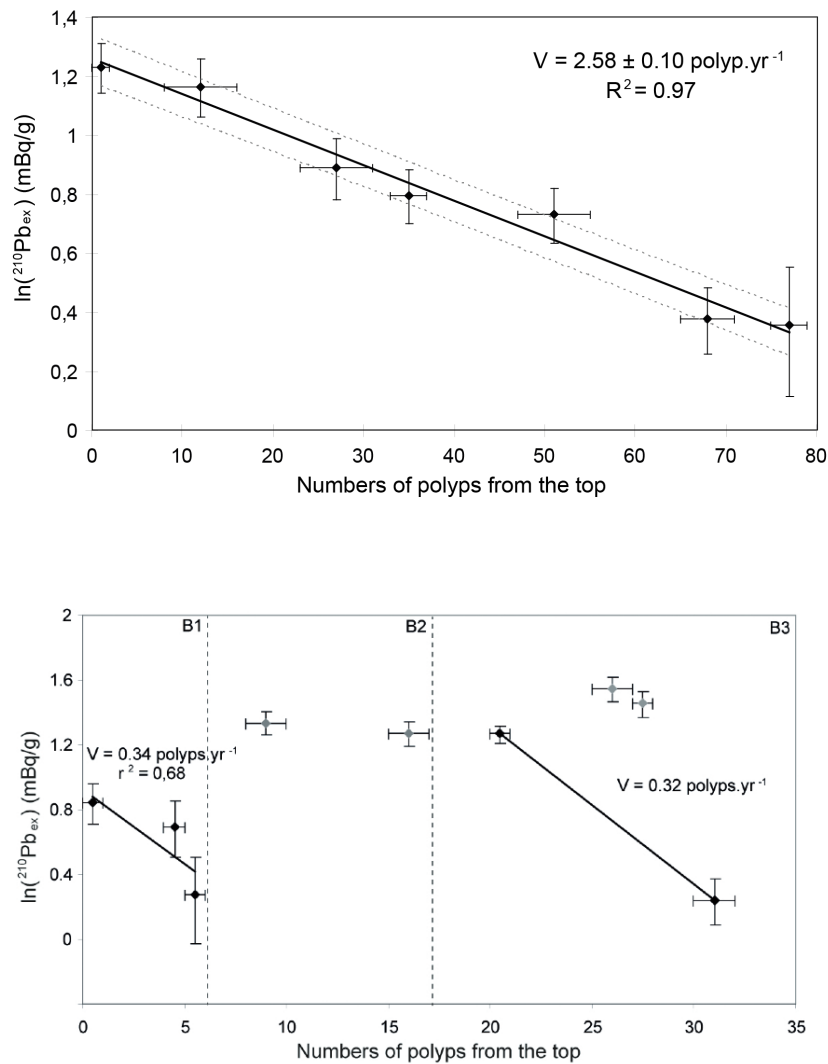


Figure 180 : Activité du plomb ^{210}Pb (échelle népérienne) sur les échantillons de *Madrepora oculata* (haut) et *Lophelia pertusa* (bas) prélevés en mer de Norvège. Pour l'échantillon de *Madrepora oculata*, les isotopes du plomb révèlent un taux de croissance linéaire tout le long de la branche de polypes analysée. Pour *Lophelia pertusa*, le taux de croissance semble ne pas être linéaire, ce qui est peut-être dû au fait d'avoir trois branches distinctes (Sabatier et al., 2012).

(75 200 ans) étant très courte par rapport à celle de l'uranium ^{238}U ($4,5 \cdot 10^9$ ans), on peut négliger la décroissance de l' ^{238}U et l'équation de désintégration s'écrit alors :

$$\frac{(^{230}\text{Th})}{(^{238}\text{U})} = 1 - e^{(-\lambda t)}$$

Équation 84

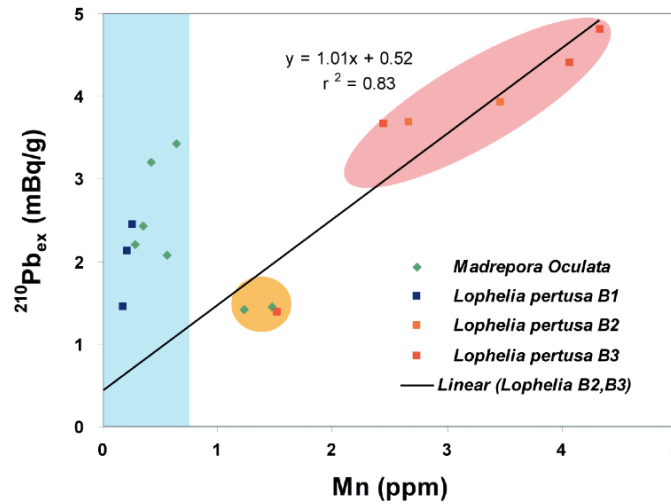


Figure 181 : Excès de ^{210}Pb en fonction de la concentration de manganèse des échantillons mesurée par ICP-QMS. L'échantillon de *Madrepora oculata* et la première branche de *Lophelia pertusa* sont légèrement contaminées par la présence d'oxydes de manganèse, à la différence des deuxième et troisième branches de *Lophelia pertusa* qui montrent des valeurs en Mn élevées (Sabatier et al., 2012).

Ce système est cependant compliqué par la présence d'un déséquilibre intermédiaire entre ^{234}U et son père ^{238}U . Ce déséquilibre est présent et constant dans l'eau de mer. La période de $2,5 \cdot 10^5$ ans de ^{234}U ne peut plus être négligée lors de la décroissance de l'excès de ^{238}U (Cheng et al., 2000b).

$$\frac{(^{230}\text{Th})}{(^{234}\text{U})} = \frac{(^{238}\text{U})}{(^{234}\text{U})} \left[1 - e^{(-\lambda_{230}t)} \right] + \left[1 - \frac{(^{238}\text{U})}{(^{234}\text{U})} \right] \left[\frac{\lambda_{230}}{(\lambda_{230} - \lambda_{234})} \right] \left[1 - e^{(\lambda_{234} - \lambda_{230})t} \right] \quad \text{Équation 85}$$

Cette technique s'applique aussi bien aux coraux tropicaux qu'aux coraux profonds (Adkins, 1998; Broecker, 1963; Cheng et al., 2000a; Frank et al., 2004, 2009; Robinson et al., 2007). Cependant, des processus de diagenèse peuvent affecter les coraux profonds et influencer la validité de la datation U/Th (Pons-Branchu et al., 2005). De plus, du ^{230}Th peut être incorporé au moment de la croissance du corail, rendant nécessaire des corrections de thorium détritique. Cette contamination est mise en évidence par la présence de ^{232}Th (les différents isotopes du thorium ayant le même comportement chimique). De plus, comme souligné par Cheng et al. (2000), les eaux profondes sont plus riches en ^{230}Th que les eaux de surface, rendant cette correction plus influente sur l'âge calculé.

L'âge U-Th brut obtenu par ICP-QMS pour chaque base des colonies est de 44 ± 4 ans pour *Madrepora oculata* et de 72 ± 5 ans pour *Lophelia pertusa* (P. Montagna, communication personnelle). Cet âge est en accord avec l'âge obtenu par $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ après correction liée à la présence d'oxydes de Fe et Mn (Sabatier et al., 2012).

La datation par radiocarbone (^{14}C)

La datation par le radiocarbone (^{14}C) repose sur la mesure du rapport entre les isotopes $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ dans le squelette du corail. Le polype vivant échange du carbone avec le Carbone Inorganique Dissous (DIC, « *Dissolved Inorganic Carbon* ») ; les différents isotopes incorporés dans le squelette corallien sont très similaires à ceux qui caractérisent le DIC. Le ^{14}C est un isotope radioactif qui se désintègre selon la loi exponentielle de décroissance de la radioactivité. A la mort du polype, les échanges cessent et le taux de radiocarbone contenu dans le squelette décroît.

En mesurant la teneur de ^{14}C dans un polype on obtient l'activité en ^{14}C en pourcentage de carbone moderne (pMC). A partir de cette valeur on peut calculer l'âge ^{14}C . Dans notre cas, la perturbation anthropique liée aux essais thermonucléaires ne permet pas de calculer un âge ^{14}C . Les teneurs en ^{14}C mesurées dans le squelette carbonaté du corail sont comparées avec les teneurs de ^{14}C dans l'eau de mer mesurées à proximité du site de prélèvement de l'échantillon.

Après le nettoyage mécanique et le broyage de l'échantillon de squelette carbonaté, celui-ci a été attaqué chimiquement par une solution d'acide nitrique 0,01 M pendant 15 min puis rincé à l'eau Ultrapure MilliQ ®. L'échantillon est ensuite transformé en CO_2 gazeux par attaque acide (H_3PO_4) (Tisnérat-Laborde et al., 2001) puis réduit en graphite et mesuré (Cottureau et al., 2007) par le Laboratoire de Mesure du Carbone 14 (LMC14) sur l'accélérateur ARTEMIS, à Saclay.

Pour l'échantillon de *Madrepora oculata* (Figure 182), le modèle d'âge a été établi à partir des données de ^{14}C de l'eau de mer à des profondeurs similaires (Broecker et al., 1985; GöteÖstlund et al., 1974; Nydal et al., 1992). L'incertitude par rapport à l'accord entre la teneur en ^{14}C du DIC de ces eaux de mer et les teneurs de ^{14}C du corail est estimée de ± 3 ans (2σ), et correspond à l'incertitude du modèle d'âge. Ainsi, l'échantillon a un âge de 40 ± 3 ans (2σ). Ce modèle d'âge diffère significativement du modèle obtenu par la méthode $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$, mais en raison du très bon accord avec les teneurs de ^{14}C mesurées dans des échantillons d'eau de mer à des localisations et profondeur similaires à celle du corail, il est considéré, pour cette étude, comme l'âge le plus plausible.

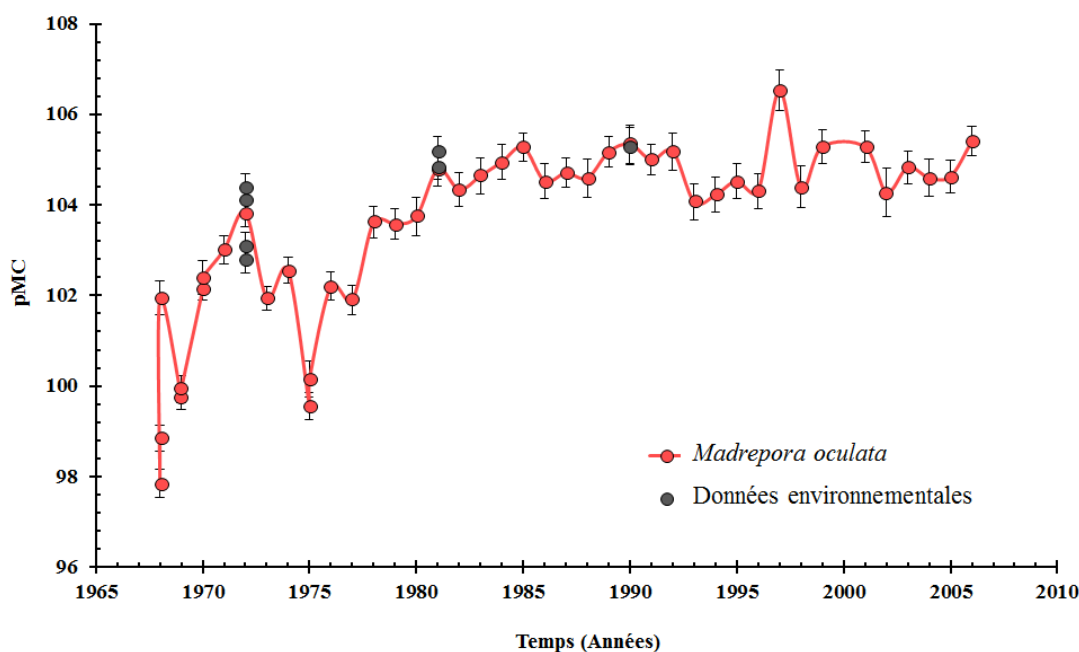


Figure 182 : Série temporelle des variations de la teneur en ^{14}C (en pMC, pourcentage de carbone moderne) des eaux intermédiaires de la mer de Norvège déterminées à partir du corail profond *Madrepora oculata*. Les points noirs représentent les teneurs en ^{14}C de l'eau de mer publiées dans la littérature pour la mer de Norvège entre 250 et 500 m de profondeur (Broecker et al., 1985; GöteÖstlund et al., 1974; Nydal et al., 1992). L'établissement du modèle d'âge est réalisé en considérant la mort de l'individu à l'année 2007, un taux de croissance constant (déterminée par la datation ^{210}Pb - ^{226}Ra , (Sabatier et al., 2012) et l'accord entre les teneurs en ^{14}C du corail et celle du DIC de l'eau de mer (N. Tisnérat-Laborde, communication personnelle).

Pour *Lophelia pertusa* (Figure 183), en raison de la présence de 3 branches indépendantes, le modèle d'âge a été estimé à partir de celui de *Madrepora oculata*, car aucun repère n'était disponible pour la troisième branche de *Lophelia pertusa*. Les deux premières branches sont en accord avec les données de *Madrepora oculata* et les teneurs en ^{14}C du DIC en mer de Norvège (Broecker et al., 1985; GöteÖstlund et al., 1974; Nydal et al., 1992). Pour la troisième branche, il existe un écart de 5 ans où elle serait en accord avec l'enregistrement de *Madrepora oculata*. Ainsi, le modèle d'âge du *Lophelia pertusa* est déterminé à 67 ± 3 ans (2σ), en accord avec l'âge U-Th.

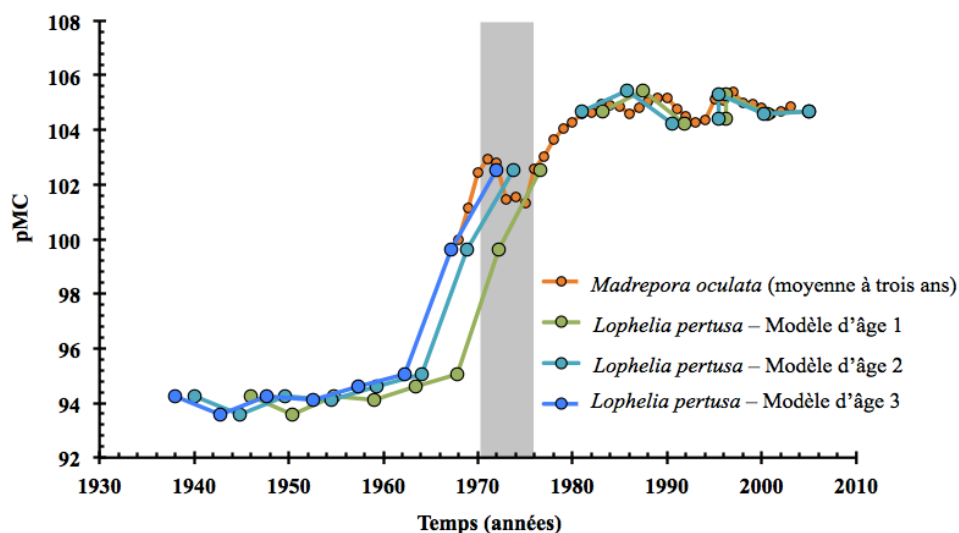


Figure 183 : Série temporelle des variations de la teneur en ^{14}C (en pMC, pourcentage de carbone moderne) des eaux intermédiaires de la mer de Norvège déterminées à partir du corail profond *Lophelia pertusa*. L'établissement du modèle d'âge est réalisé en considérant la mort de l'individu à l'année 2007, un taux de croissance constant et la comparaison avec l'enregistrement de *Madrepora oculata* (Figure 182) (N. Tisnérat-Laborde, communication personnelle).

7.8.1 Article : “High acidification rate of the Norwegian Sea recorded by deep-sea corals”

Authors: C. Gonzalez-Roubaud^{1*}, E. Douville¹, J.M. Hall-Spencer², P. Montagna^{1§}, P. Louvat³, J. Gaillardet³, N. Frank^{1□}, P. Sabatier⁴, D. Blamart¹, L. Bordier¹, A. Juillet-Leclerc¹

Affiliations:

¹ Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, LSCE/IPSL, UMR 8212 UVSQ-CNRS-CEA, Bâtiment 12, Av. de la Terrasse, 91198 Gif sur Yvette (France).

² Marine Biology and Ecology Research Centre, University of Plymouth, Plymouth PL4 8AA (UK).

³ Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP), Département de Géochimie et Cosmochimie, 1, Place Jussieu, 75274 Paris (France).

⁴ Environnement, Dynamique et Territoires de Montagne (EDYTEM), Université de Savoie, CNRS, 73373 Le Bourget du Lac, (France)

§ Current address: (ISMAR-CNR), Via Gobetti 101, 40129 Bologna (Italy)

□ Current address: Physik der Umweltarchive, Institut für Umweltp Physik, Universität Heidelberg, 69120 Heidelberg (Germany)

*Correspondence to: Cecile.Gonzalez@lsce.ipsl.fr

Abstract: A thorough understanding of the effects of ocean acidification and global warming on marine ecosystems requires knowledge of regional variability in ocean pH and temperature. Here, we present an annually resolved record of sub-surface pH and temperature over the last 40 years, based on the analysis of boron isotopes ($\delta^{11}\text{B}$) and trace elements (Li/Mg) in *Madrepora oculata* from the world's largest deep-sea coral reef (Røst reef, 67°N, 9°E Norwegian Sea, 340m depth). From 1968 to 2007, pH has fallen by -0.0022 ± 0.0005 pH-unit.year⁻¹. This rate is higher than predicted by global models. We predict that the water at Røst Reef will become corrosive to aragonite by 2060, endangering the survival of this giant Arctic coral reef.

Increasing atmospheric carbon dioxide (CO_2) concentrations are expected to decrease surface ocean pH by 0.3-0.5 units by 2100 under “business as usual” emission scenarios (1). The consequent lowering of the carbonate ion concentration ($[\text{CO}_3^{2-}]$) and of the saturation states of aragonite (Ω_a) and calcite (Ω_c) are potentially major threats to the survival of marine calcifying organisms, such as cold-water corals (2). High latitude regions are particularly sensitive to ocean acidification due to increased CO_2 solubility at colder temperatures (3). The aragonite saturation horizon is shoaling rapidly in Nordic regions (4). The Northeastern Atlantic Ocean region is critical for global thermohaline circulation and knowledge of seawater pH (pH_{SW}) and temperature variability in this region is essential to forecast the influence of anthropogenic carbon emissions on marine systems globally.

pH_{SW} is poorly monitored, especially at high latitudes. Monitoring of Hawaii, the Canaries and Bermuda Islands reveals an ocean acidification rate of about -0.0017 to -0.0019 $\text{pH}\cdot\text{year}^{-1}$ for the past 2-3 decades (1). Current rates of acidification appear to be more rapid at higher latitudes in the Pacific and Atlantic and have been attributed to a combination of shifts in biogeochemical processes and CO_2 -induced acidification (5, 6). Recent oceanographic cruises have contributed to extend our knowledge on acidification rates in the North Atlantic Ocean by providing new data on the seawater carbonate system collected during the period 1981-2008 (7, 8). Generally, polar seawater masses have higher acidification rates than northward tropical seawater masses (e.g. the North Atlantic Central Water, NACW) due to higher ventilation rates (8). However, little is known about the subsurface, intermediate and deep-water natural and anthropogenic pH variability in polar and subpolar regions (1), due to the lack of long-term pH time series.

Here, we reconstructed a 40-year record of pH_{SW} and temperature at annual resolution based on the skeletal variations of $\delta^{11}\text{B}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ and Li/Mg ratios in a live-collected *Madrepora oculata* coral from the Norwegian Sea. Scleractinian cold-water corals are long-lived organisms that can record the physico-chemical seawater conditions in which they grow through the chemical signals encoded in their carbonate skeleton (9).

A 40 cm long colony was collected in 2007 from Røst reef (67°30'N and 9°28'E) at 340 m depth. The reef was discovered in May 2002 and covers an area approximately 40 km long by 3 km wide at 300-400 m depth off the Lofoten archipelago, Norway (10). Coral sub-samples were collected along a 45.5 cm long linear branch, characterized by a succession of 80 individual polyps (figure S1). The age was estimated to be 40 ± 3 years using ^{210}Pb - ^{226}Ra and AMS ^{14}C chronology (11), and was confirmed by $^{230}\text{Th}/\text{U}$ dating. In addition, ^{210}Pb - ^{226}Ra chronology provided a constant linear extension rate, which is ~ 2 polyps. year^{-1} (11). In order to achieve a roughly annual resolution, sampling was performed along a single colony by collecting two successive polyps per sample (i.e. 40 samples), with the caveat that each polyp could integrate several years.

Seawater temperature (T_{SW} , °C) has been reconstructed by the newly exponential Li/Mg vs. temperature equation (12). pH_{SW} was estimated using the $\delta^{11}B$ pH proxy, which is based on the pH-dependent speciation between the two major molecular species in seawater, boric acid ($B(OH)_3$) and borate ion ($B(OH)_4^-$), and the different abundance of ^{10}B and ^{11}B between the two species (13). In sight of experimental data, $B(OH)_4^-$ is the molecular species preferentially incorporated into coral skeletons (13–15). Despite the mechanisms of boron fractionation and incorporation in the coral skeleton are still a matter of debate (16), the results of several studies on boron isotopes in scleractinian corals indicate that skeletal $\delta^{11}B$ varies according to ambient pH_{SW} (14, 15, 17–19), resulting in different $\delta^{11}B$ - pH_{SW} calibrations. Accordingly to McCulloch et al., (2012), such $\delta^{11}B$ - pH_{SW} calibrations reflect different species-specific mechanisms of pH up-regulation within the extracellular calcifying medium (18). Therefore, the pH_{SW} reconstruction depends on experimental calibrations and on the assumption that only borate anions are incorporated into coral skeleton (13–15).

As no empirical $\delta^{11}B$ - pH_{SW} calibration has yet been generated for the frame-building cold-water corals *M. oculata*, the number of samples is still relatively small and the pH_{SW} range is restricted, we calculated the slope of the $\delta^{11}B$ - pH_{SW} linear equation using published measurements from other cold-water coral species (17). In doing that need to assume that all the deep-sea corals have the same pH up-regulation mechanisms, but we believe that the value of the slope for the linear equation and its error are better constrained. In addition, new $\delta^{11}B$ values were measured from live-collected specimens of *M. oculata* and *Lophelia pertusa* from the North Atlantic Ocean (Rockall Bank and Bay of Biscay) and included within the available dataset reported by McCulloch et al., (2012) (17) (table S1). The general linear regression for scleractinian cold-water coral species is: $\Delta pH = -0.60 \pm 0.09 pH_{SW} + 5.65 \pm 0.77$, $r^2 = 0.63$ (figure S2). However, the new $\delta^{11}B$ values obtained from live-caught specimens from the North Atlantic Ocean are slightly higher than those reported from published dataset (17). Considering that the Atlantic samples are more representative of our *M. oculata* colony, it is thus reasonable to shift the general regression line to these new $\delta^{11}B$ data, in order to obtain a slightly higher intercept. The final equation is: $\Delta pH = -0.60 \pm 0.09 pH_{SW} + 5.70 \pm 0.77$, $r^2 = 0.63$ (figure S2).

Measured $\delta^{11}B$ values ranged between 27.9‰ and 26.8‰ with a mean value of 27.4‰. The iteratively calculated pH values reveal an acidification rate of about -0.0030 pH-units.yr⁻¹ (data not shown), which is much higher than those observed for the North Atlantic water masses (8). Such high rate might find an explanation in the recent studies that have revealed skeletal microstructure-related effects on $\delta^{11}B$ and may complicate the applicability of coral $\delta^{11}B$ to reconstruct pH_{SW} , such as the observed $\delta^{11}B$ isotopic variability between the centers of calcification and the fibrous aragonite (20–22). Such isotopic difference has also been documented for $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ isotopes at micrometric scale (20–22).

In order to constrain the effect of microstructures in our $\delta^{11}B$ series we performed repeated measurements of $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ on the same powdered samples used for $\delta^{11}B$ analysis (Supplementary materials). The $\delta^{11}B$, $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ values show a high degree of covariance

(figure S3), particularly between $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ ($r^2 = 0.93$, $p \ll 0.0001$, see Supp. Materials for more details). Such $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ covariance is observed both at micrometer (20–22) and macrometer scales (23, 24), and has been generally, but not exclusively, explained as a result of kinetic fractionation processes during the formation of fibers (20–22, 25).

The weaker but still significant covariation between $\delta^{11}\text{B}$ and $\delta^{18}\text{O}$ correlation ($r^2 = 0.27$, $p < 0.001$ and $r^2 = 0.36$, $p < 0.0001$, respectively, figure S3) indicates that $\delta^{11}\text{B}$ is also strongly influenced by other factors than just the skeletal microstructures and its underlying biogeochemical processes (figure 1A). At micrometer scale, the $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{11}\text{B}$ covariation has already been documented and related to coral skeleton fibers. It has been demonstrated that isotopic values $\delta^{11}\text{B}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ show a large difference between COC and fibers (20–22). Such distribution is also found in the *M. oculata* sample, and thus lower $\delta^{11}\text{B}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values do correspond to a larger contribution of carbonate from COCs in our yearly sub-samples (20–22). A microstructure-related effect on the isotopic ratios of the studied sample is also indirectly corroborated by the negative ($r^2 = 0.64$, $p < 0.0001$) and positive ($r^2 = 0.45$, $p < 0.0001$) correlations between $\delta^{18}\text{O}$ vs. Mg/Ca and U/Ca, respectively (figure S4). In fact, it is documented both in tropical and cold-water corals that COCs are enriched in Mg/Ca and depleted in U/Ca compared to fibers (26).

In order to remove the microstructure-related effect we performed a Principal Component Analysis (PCA) on the $\delta^{11}\text{B}$ record. The residual signal represents 19% of the original $\delta^{11}\text{B}$ signal. The low amplitude of this variability for residual $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ ($\sim 0.60\text{‰}$) (figure 1B) is in reasonable agreement with observed environmental fluctuations. In the Norwegian Sea, variability of seawater $\delta^{18}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SW}}$) at 340 m depth is estimated to 0.30 ‰ based on the mean of the measurements of local $\delta^{18}\text{O}_{\text{SW}}$ available from the GISS Database (27) (table S2), although long-term records of $\delta^{18}\text{O}_{\text{SW}}$ are not available. The typical variability of seawater $\delta^{13}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{SW}}$) close to the sea surface is $\pm 1.1\text{‰}$ (28), but in deeper waters dominating the deep-sea coral habitats, the typical $\delta^{13}\text{C}_{\text{SW}}$ variability is estimated to be $\pm 0.2\text{‰}$ (28).

The yearly acidification rate calculated from the residual $\delta^{11}\text{B}$ is -0.0024 ± 0.0005 pH-units. yr^{-1} . Hence, the mean pH_{SW} in the Norwegian Sea has decreased by 0.08–0.09 pH-units from about 8.1 to 8.02 pH-units over solely 40 years (1968–2007). When the 5-year mean signal is considered, the acidification rate becomes slightly lower -0.0022 ± 0.0005 pH-units. yr^{-1} (figure 2A). Direct observations for surface seawater for the subtropical North Atlantic stations ESTOC near the Canary Islands and BATS near Bermuda Islands reveal atmospheric CO_2 -dependent acidification rates of -0.0018 ± 0.0003 pH-units. yr^{-1} (29) and -0.0017 ± 0.0001 pH-units. yr^{-1} ; (30) respectively. The upper layer of the North Atlantic Subpolar Gyre (NASPG) experiences a similar acidification rate (8). However, higher acidification rates are expected in intermediate and modal seawater masses (1), as well to an increase of acidification rates with latitude (4, 6). Such increase are due to the higher sensitivity to CO_2 concentration increase of modal and intermediate water masses and to the increase of the Revelle factor with latitude (1, 4). Moreover, considering the agreement between the reconstructed pH and available instrumental data obtained nearby the

coral sampling location in 1997, 1981 and 2002 (figure S5, table S3) support our $\delta^{11}\text{B}$ -derived pH reconstruction and the accelerated Norwegian Sea subsurface water acidification.

Despite the long-term decrease of pH_{SW} , our reconstruction reveals significant decadal variability that can be driven by either downwelling or advective processes and air-sea gas exchange throughout the North Atlantic Water (NAW) inflow. The Norwegian Sea is characterized by cold, fresh and natural carbon-rich Arctic outflows mixing progressively to the warm, saline and anthropogenic carbon-rich NACW either in the North Atlantic and the Nordic Seas (7). This process is a result of the Atlantic Meridional Overturning (AMOC) (7) and in consequence, the Norwegian Sea would be then influenced by cold and basic water masses that would come from high latitudes and by warmer and acidified seawater masses coming from North Atlantic tropical regions (7, 31), as we observe in our record. Such duality is supported by the high correlation coefficient ($r^2 = 0.48$, $p < 0.0001$) between pH_{SW} and T_{SW} seen in our reconstruction. Significant T_{SW} changes due to ocean warming are not expected over the period covered by the coral growth (32). Li/Mg-derived temperature vary between $5.5 \pm 1.3^\circ\text{C}$ and $7.3 \pm 1.3^\circ\text{C}$ (figure 2B) with no significant warming trend, confirming the dominance of inter-annual T_{SW} variations compared to overall Norwegian Sea warming. The temperature record is in agreement with instrumental data collected in 1997, 1981 and 2002 and with surface seawater temperature recorded at Mike OSM Hydrographic Station (66°N 2°E) (33) (figure 2B, 2C).

The air-sea gas exchange, advection and downwelling processes have been shown to depend on atmospheric circulation patterns such as the North Atlantic Oscillation (NAO) (7, 31). The pH_{SW} reconstruction seems punctually impacted by large-scale hydrographic conditions, particularly during the period of 1990-1993, which corresponds to a strong positive NAO index phase (figure 2A). During the early 1990s, the higher wind stress induces NACW to accelerate in the northeastward direction. As a result, more warm and saline subtropical water is transported toward the NASPG and polar seas (7, 32) and thus lower pH_{SW} values were recorded (figure 2A). Such strong positive NAO index pattern is also found in the seawater partial pressure of CO_2 ($\text{pCO}_{2-\text{SW}}$) (figure 2D), where we observe a higher penetration of atmospheric CO_2 during the period highly positive NAO index period of 1990-1993. Moreover, the lowering afterwards and the rising of $\text{pCO}_{2-\text{SW}}$ during the last decade is in agreement with the observations (7) (figure 2D). Nevertheless, even though the correlation between the 5-year mean NAO index and the 5-year mean pH_{SW} is significant, the very low correlation coefficient ($r^2 = 0.18$, $p = 0.006$, which is increased to $r^2 = 0.25$, $p = 0.001$ when the acidification trend is removed from the reconstructed pH_{SW} signal) indicates that local pH_{SW} dynamic seem to be impacted by local drivers over the carbonates mounds (10).

“Business as usual” emission scenarios predict a pH drop of 0.3 to 0.5 units in the global seawater surface since the beginning of the Industrial Era to the end of the century (1). During the period 1968-2007 the predicted pH drop is 0.06 units (1), while our record documents a pH decrease of 0.08-0.09 units, indicating that the acidification rate in the Norwegian Sea is overall occurring much faster than projected by global models. This is consistent with regional models

that predict higher acidification rates for the Polar and subpolar regions (31, 34). A drop of 0.285-0.29 pH-units is expected to happen in the surface seawater nearby the location of Røst Reef during the 1997-2100 period if atmospheric CO₂ concentration will increase by 1% per year (i.e. doubling present day concentration in around 70 years) (31). Such pH drop is in agreement with projected pH trends (-0.23 to -0.40 pH-units) over the Arctic and subpolar regions under “business as usual” scenarios (34). Similarly, our coral-based pH reconstruction predicts a decrease of -0.23 to -0.24 pH-units for the same 1997-2100 period under “business as usual” scenarios. This pH_{SW} drop might be even larger if we consider that the seawater carbonate chemistry in the high latitude regions is not linearly related to the atmospheric CO₂ increase (34) and the sink capacity of the North Atlantic is decreasing (35), highlighting the requirement for an improved first-order understanding of the feedback between atmospheric carbon increase and ocean carbon chemistry (31).

The calculated seawater saturation state for aragonite (Ω_a) (see Supp. Materials) range between 2.3 and 1.8 and are comparable to measured (Supp. Fig. 9, Supp. Table 3) and modeled data (34) for the high latitudes. The Ω_a has dropped by 0.35 units during the period 1968-2007 (figure 2E). Assuming “business as usual” evolution of the acidification rate in the future as observed over the past 40 years from *M. oculata* we calculate that the world’s largest deep-water coral reef will be exposed to waters that are corrosive to the aragonitic reef framework around 2060. The prediction date for the undersaturation of Røst Reef seawater ranges from 1960 to 2095, depending on the model trend used to determine the temporal decrease of Ω_a (i.e. -0.0073 to -0.0091 units.yr⁻¹, the first from a “business as usual” CO₂ emission scenario and the latest from a simple linear CO₂ emission scenario, an linear evolution of the actual acidification rate of -0.0022 ± 0.0005 pH-units.yr⁻¹). Such predicted dates are in agreement with modeling (31, 34). Aragonite saturation horizon has been predicted to seasonally shoal in most of polar surface waters within a decade, when the atmospheric CO₂ will reach 409 ppm, at the IPCC business as-usual scenario B2 and that the whole water column will progressively become undersaturated until anthropogenic CO₂ in the atmosphere reaches 740 ppm, by 2090 (34).

This is a major concern since the loss of this Arctic reef, and other like it at high latitudes, will lead to a disappearance of habitat for a range of marine organisms including commercially important species of fish that use the cold water reefs for feeding, hiding and breeding (36). This situation is worsened by the fact that warming is known to exacerbate the effects of ocean acidification on corals (37) and is likely to further reduce reef biodiversity and structural complexity (38).

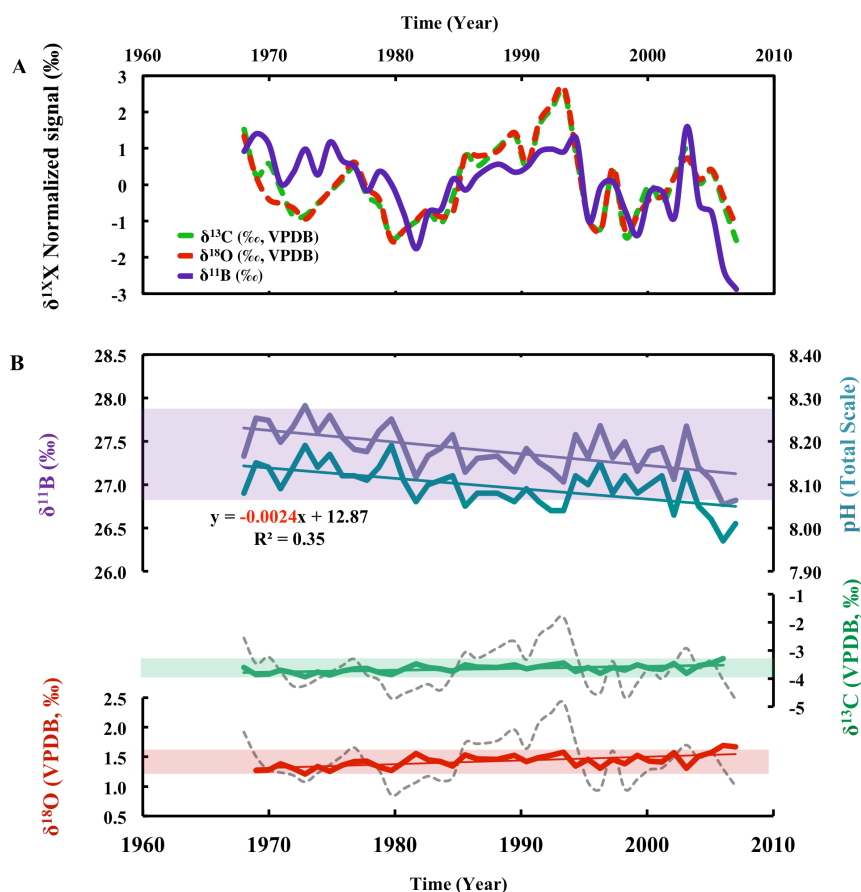


Figure 1: Stable isotope covariation reveals the presence of a biological-induced fractionation on *M. oculata* $\delta^{11}\text{B}$. (A) $\delta^{11}\text{B}$ (‰) (purple), $\delta^{13}\text{C}$ (‰, VPDB) (green) and $\delta^{18}\text{O}$ (‰, VPDB) (red) isotopes profile covariation suggests the presence of a biological microstructure-related fractionation in our *M. oculata* sample. (B) $\delta^{11}\text{B}$ (‰) (purple), $\delta^{13}\text{C}$ (‰, VPDB) (green) and $\delta^{18}\text{O}$ (‰, VPDB) (red) residuals after performing a Principal Component Analysis (PCA) in order to extract such microstructure-related vital effect. Shaded bands represent the variability of the residual signal, which is much higher for $\delta^{11}\text{B}$, indicating that other parameters than the biogenic isotopic fractionation influence the measured $\delta^{11}\text{B}$ signal. The reconstructed annual pH time series derived from $\delta^{11}\text{B}$ is shown (blue line).

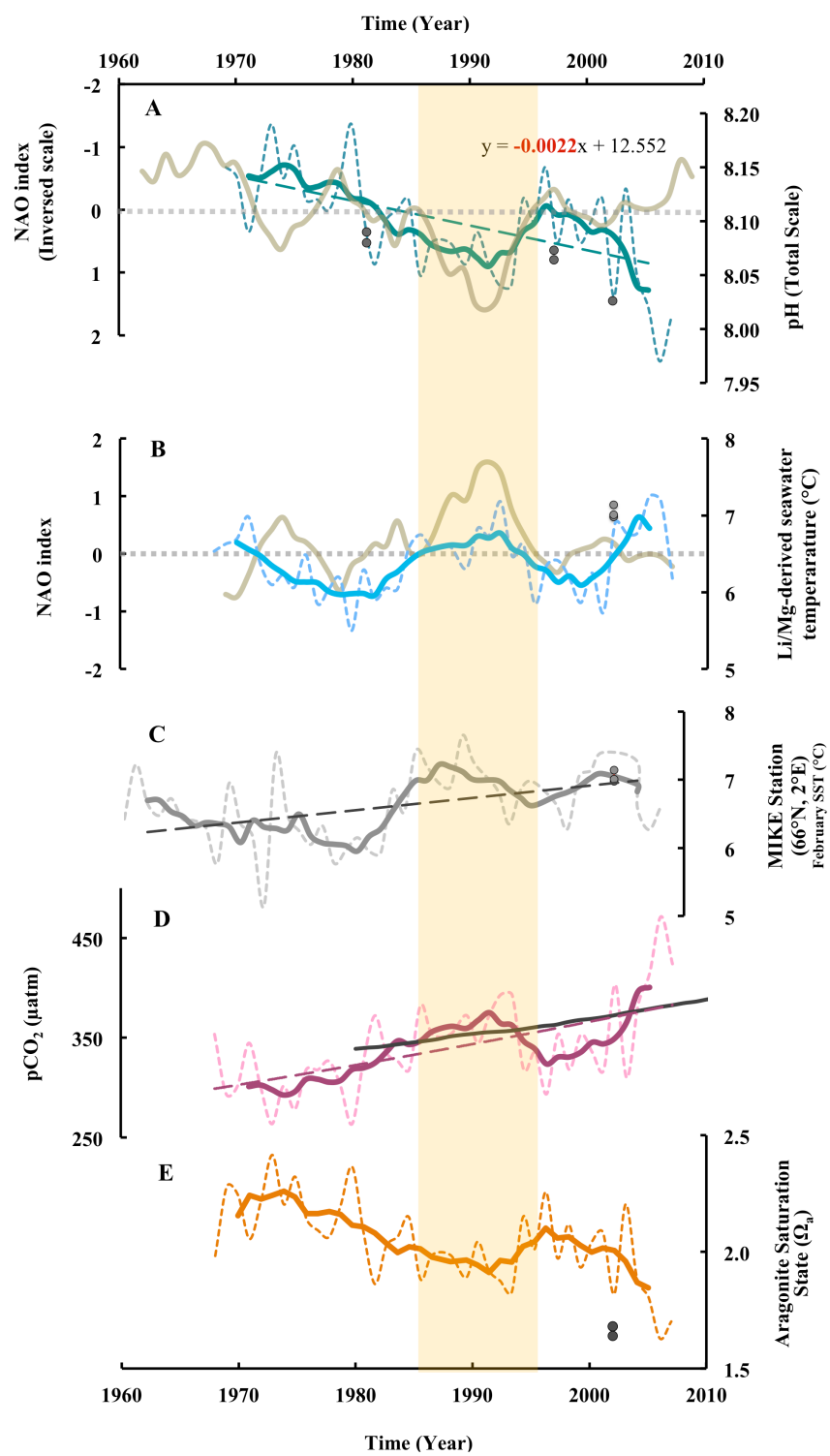


Figure 2: Multi-proxy based reconstruction of seawater temperature (T_{SW}), pH (pH_{SW}) and other parameters of the marine carbonate system such as the aragonite saturation state (Ω_a) and the seawater pCO_2 . Thinner and pointed lines represent annual scales and thicker lines represent 5-year mean signals. Grey dots represent measurements from databases (table S3). pH_{SW} and T_{SW} signals are compared to the 5-year mean annual NAO index (39). (A) The reconstructed pH_{SW} (Total Scale) is anti-correlated to the 5-year mean annual NAO signal (grey, in inversed scale). The slope of the 5-year mean pH trend corresponds to the acidification rate calculated for the Norwegian for the 1968-2007 period. (B) T_{SW} reconstructed by Li/Mg molar ratio technique (12) and compared to the 5-year mean annual NAO index (grey line) (39). (C) Seawater surface temperature time series from Mike OSM Hydrographic Station (66°N, 2°E) (33). Despite the depth difference, the inter-annual variability is also recorded in our reconstructed T_{SW} time series. (D) Reconstructed seawater pCO_2 (pCO_{2-SW}) at 340 m depth at the Røst Reef. The record and its exponential trend line is compared to the 5-year mean global CO_2 value at the surface ocean (40) (grey thick line). (E) Aragonite saturation state (Ω_a) reconstructed for the 1968-2007 period.

References and Notes:

1. J. Orr, in *Ocean Acidification*, J.-P. Gattuso, L. Hanson, Eds. (Oxford University Press, 2011), pp. 41–66.
2. J.-P. Gattuso, L. Hanson, *Ocean Acidification* J.-P. Gattuso, L. Hanson, Eds. (Oxford University Press, ed. 1st, 2011), p. 352.
3. V. Fabry, *Oceanography* 22, 160–171 (2009).
4. J. Olafsson et al., *Biogeosciences* 6, 2661–2668 (2009).
5. D. Beare et al., S. Dupont, Ed. *PLoS One* 8, e61175 (2013).
6. J. T. Wootton, C. a Pfister, J. D. Forester, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 105, 18848–53 (2008).
7. F. F. Pérez et al., *Nat. Geosci.* 6, 146–152 (2013).
8. M. Vázquez-Rodríguez, F. F. Pérez, A. Velo, A. F. Ríos, H. Mercier, *Biogeosciences* 9, 5217–5230 (2012).
9. L. F. Robinson et al., *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* (2013) (available at <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096706451300235X>).
10. A. Purser et al., *Cont. Shelf Res.* 54, 37–51 (2013).
11. P. Sabatier et al., *Biogeosciences* 9, 1253–1265 (2012).
12. E. C. Hathorne, T. Felis, A. Suzuki, H. Kawahata, G. Cabioch, *Paleoceanography* 28, 143–152 (2013).
13. N. G. Hemming, G. N. Hanson, *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 537–543 (1992).
14. B. Hönlisch, N. G. Hemming, B. Loose, *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 1636–1641 (2007).
15. J. Trotter et al., *Earth Planet. Sci. Lett.* 303, 163–173 (2011).
16. C. Rollion-Bard et al., *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 1003–1012 (2011).
17. M. McCulloch et al., *Geochim. Cosmochim. Acta* 87, 21–34 (2012).
18. M. McCulloch, J. Falter, J. Trotter, P. Montagna, *Nat. Clim. Chang.* 2, 623–627 (2012).
19. E. Anagnostou, K.-F. Huang, C.-F. You, E. L. Sikes, R. M. Sherrell, *Earth Planet. Sci. Lett.* 349-350, 251–260 (2012).
20. D. Blamart et al., *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 8, Q12001 (2007).
21. C. Rollion-Bard, D. Blamart, J.-P. Cuif, Y. Dauphin, *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 1338–1349 (2010).
22. C. Rollion-Bard, D. Blamart, J.-P. Cuif, a. Juillet-Leclerc, *Coral Reefs* 22, 405–415 (2003).
23. J. F. Adkins, E. A. Boyle, W. B. Curry, A. Lutringer, *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 1129–1143 (2003).

24. J. E. Smith, H. P. Schwarcz, M. J. Risk, T. A. McConnaughey, N. Keller, *Palaios* 15, 25–32 (2000).
25. C. Emiliani, J. H. Hudson, E. A. Shinn, R. Y. George, *Science* 202, 627–9 (1978).
26. M. L. Lopez-Correa, P. Montagna, B. Vendrell-Simón, M. McCulloch, M. Taviani, *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 57, 471–486 (2010).
27. G. A. Schmidt, G. R. Bigg, E. J. Rohling, *Global Seawater Oxygen-18 Database - v1.21* (1999) (available at <http://data.giss.nasa.gov/o18data/>).
28. J. S. Gislefoss, R. Nydal, D. Slagstad, E. Sonninen, K. Holmén, *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 45, 433–460 (1998).
29. M. González-Dávila, J. M. Santana-Casiano, M. J. Rueda, O. Llinás, *Biogeosciences* 7, 3067–3081 (2010).
30. N. R. Bates et al., *Biogeosciences* 9, 2509–2522 (2012).
31. R. G. J. Bellerby, A. Olsen, T. Furevik, L. G. Anderson, in *The Nordic Seas: An integrated Perspective*, H. Drange, T. Dokken, T. Furevik, R. Gerdes, W. Berger, Eds. (American Geophysical Union, Washington, 2005), pp. 189–198.
32. J. Blindheim et al., *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 47, 655–680 (2000).
33. Norwegian Meteorological Institute, eKlima - Free access to weather and climate data from Norwegian Meteorological Institute from historical data to real time observations (; eklima.met.no/).
34. M. Steinacher, F. Joos, T. L. Frölicher, G.-K. Plattner, S. C. Doney, *Biogeosciences* 6, 515–533 (2009).
35. A. J. Watson et al., *Science* 326, 1391–3 (2009).
36. M. Söffker, K. A. Sloman, J. M. Hall-Spencer, *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 58, 818–825 (2011).
37. R. Rodolfo-Metalpa et al., *Nat. Clim. Chang.* 1, 308–312 (2011).
38. T. Friedrich et al., *Nat. Clim. Chang.* 2, 167–171 (2012).
39. J. W. Hurrell, *Science* 269, 676–9 (1995).
40. E. Dlugokencky, P. Tans, *Trends in Atmospheric Carbon Dioxide* NOAA/ESRL (available at www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/). Last updated April 8th 2014.
41. C. Lécuyer, P. Grandjean, B. Reynard, F. Albarède, P. Telouk, *Chem. Geol.* 186, 45 – 55 (2002).
42. E. Douville et al., *Biogeosciences* 7, 2445–2459 (2010).
43. D. Lemarchand, J. Gaillardet, C. Göpel, G. Manhès, *Chem. Geol.* 182, 323–334 (2002).
44. P. Louvat, J. Bouchez, G. Paris, *Geostand. Geoanalytical Res.* 35, 75–88 (2011).
45. J. Gaillardet, J. C. Allègre, *Earth Planet. Sci. Lett.* 136, 665–676 (1995).
46. T. Okai, A. Suzuki, H. Kawahata, S. Terashima, N. Imai, *Geostand. Geoanalytical Res.* 26, 95–99 (2002).

47. G. L. Foster, *Earth Planet. Sci. Lett.* 271, 254–266 (2008).
48. B. Hönisch et al., *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 3675–3685 (2004).
49. G. Wei, M. T. McCulloch, G. Mortimer, W. Deng, L. Xie, *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 2332–2346 (2009).
50. G. L. Foster, P. a. E. Pogge von Strandmann, J. W. B. Rae, *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 11, n/a–n/a (2010).
51. J.-C. Montero-Serrano et al., *Earth Planet. Sci. Lett.* 364, 134–144 (2013).
52. S. P. Bryan, T. M. Marchitto, *Paleoceanography* 23, n/a–n/a (2008).
53. D. H. Case, L. F. Robinson, M. E. Auro, A. C. Gagnon, *Earth Planet. Sci. Lett.* 300, 215–225 (2010).
54. J. Raddatz et al., *Chem. Geol.* 352, 143–152 (2013).
55. A. G. Dickson, *Deep Sea Res. Part A. Oceanogr. Res. Pap.* 37, 755–766 (1990).
56. H. Kakihana, M. Kotaka, S. Satoh, M. Nomura, M. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan* 50, 158–163 (1977).
57. R. E. Zeebe, *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 2753–2766 (2005).
58. T. Oi, S. Yanase, *J. Nucl. Sci. Technol.* 38, 429–432 (2001).
59. Y. Liu, J. A. Tossell, *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 3995–4006 (2005).
60. K. Klochko, A. J. Kaufman, W. Yao, R. H. Byrne, J. a. Tossell, *Earth Planet. Sci. Lett.* 248, 276–285 (2006).
61. C. Pelejero et al., *Science* 309, 2204–7 (2005).
62. Carbon Dioxide Information Analysis Center, *Carbon in Atlantic Ocean* (2012).
63. R. M. Key et al., *Global Biogeochem. Cycles* 18, 1–23 (2004).
64. T. D. Clayton, R. H. Byrne, *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 40, 2115–2129 (1993).
65. A. G. . Dickson, C. L. . Sabine, J. R. Christian, *Guide to Best Practices for Ocean CO₂ Measurements* A. G. . Dickson, C. L. . Sabine, J. R. Christian, Eds. (PICES Special Publication 3, 2007), p. 191.
66. D. Paillard, L. Labeyrie, P. Yiou, *Eos, Trans. Am. Geophys. Union* 77, 379 (1996).
67. R Core Team, *R: A language and environment for statistical computing* (2012) (available at <http://www.r-project.org/>).
68. L. L. . Robbins, M. E. . Hansen, J. A. . Kleypas, S. . Meylan, *CO₂calc — A user-friendly seawater carbon calculator for Windows, Max OS X, and iOS (iPhone)*, 17 (2010).
69. C. . Mehrbach, C. H. . Culberson, J. E. . Hawley, R. N. Pytkowicz, *Limnol. Oceanogr.* 18, 897–907 (1973).
70. A. G. Dickson, F. J. Millero, *Deep Sea Res. Part A. Oceanogr. Res. Pap.* 34, 1733–1743 (1987).

71. L. R. Uppstrom, *Deep. Res.* 21, 161–162. (1979).
72. J. Blindheim, S. Østerhus, in *The Nordic Seas: An integrated perspective*, H. Drange, T. Dokken, T. Furevik, R. Gerdes, W. Berger, Eds. (American Geophysical Union, Washington, 2005), pp. 11–38.
73. J. E. Ø. Nilsen, E. Falck, *Prog. Oceanogr.* 70, 58–90 (2006).
74. R. A. . Locarnini et al., *World Ocean Atlas 2009, Volume 1: Temperature* U.S. Gov. Print. Off. Washington, D.C , 184 (2010).
75. J. Hurrell, National Center for Atmospheric Research Staff (Eds), *The Climate Data Guide: Hurrell North Atlantic Oscillation (NAO) Index (Station Based) Clim. Data Guid.* Hurrell North Atl. Oscil. Index (2013) Last modified 2 Dec 2013 (available at <http://climatedataguide.ucar.edu/guidance/hurrell-north-atlantic-oscillation-nao-index-station-based>).
76. P. Tans, R. Keeling, E. Dlugokencky, *Trends in Atmospheric Carbon Dioxide NOAA/ESRL* (available at www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/). Last updated April 8th, 2014.
77. D. J. Sinclair, B. Williams, M. Risk, *Geophys. Res. Lett.* 33, L17707 (2006).
78. K. Shirai et al., *Chem. Geol.* 224, 212–222 (2005).
79. A. Meibom et al., *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 1555–1569 (2008).
80. R. Schlitzer, *Ocean Data View* (2012) (available at <http://odv.awi.de>).

Acknowledgments

We thank F. Thil for its assistance on the development of boron isotopes measurements at the MC-ICP-MS Neptune at LSCE and F. Manssouri for her help for the carbon and oxygen isotopes measurements at LSCE. This research was funded through European Union grant EPOCA (211384). CG-R acknowledges funding by the Commissariat à l’Energie Atomique doctoral grant. Finally, the crew and scientific participants of Polarstern ARK-XXII/1a-c are gratefully acknowledged.

Supplementary Materials:

Materials and methods

Sampling strategy

A colony of the scleractinian cold-water coral *Madrepora oculata* was collected alive from the Røst Reef-complex during the ARK-XX11/1a cruise on the R/V Polarstern, using the submersible Jago, in June 2007 (figure S1). The longest linear branch (45.5 cm, 80 polyps) was selected and mechanically and chemically cleaned. The sample did not reveal any visible Mn-Fe coating. The age of the specimen (40 ± 3 years) was determined by AMS ^{14}C and ^{210}Pb , after mechanical and chemical cleaning (11), and was confirmed by $^{230}\text{Th}/\text{U}$ (Montagna et al., unpublished data). Furthermore, lead isotopes provided a measure of the linear extension rate, which is ~ 2 polyps.year $^{-1}$ (11). The selected coral branch was sub-sampled at annual resolution by collecting 2 polyps per sample, i.e. 40 samples.

Boron isotopes measurements

Boron isotopes were extracted chemically following a batch method previously employed at LSCE (41, 42). Briefly, coral fragments were physically cleaned using a fine diamond saw, crushed in an agate mortar and transferred to 50 ml polypropylene Corning® centrifuge tubes. The coral powder was washed through agitation in 25 ml 0.05N HNO_3 , centrifuged at 3500 T/min and dissolved in 1N HNO_3 . Finally, 500 mg of anion exchange resin Amberlite IRA-743 was added to each sample. Quantitative boron adsorption was checked regularly using the Phenol Red indicator, to maintain the pH near the maximum of the resin adsorption curve (i.e. 7-9) (43). After 4 hours of gently shaking, samples were washed three times with 50 ml MilliQ Ultrapure water. The elution was done with 5 ml 0.1N HNO_3 during 4h, under agitation. This process was repeated three times. Extraction yields close to 100% and accurate purification (level of residual Ca and major cations) was verified by Inductively Coupled Plasma-Quadrupole Mass Spectrometer (ICP-QMS, see below for details). Finally, boron concentration was adjusted to 200 ppb for the measurement of isotopic ratios.

Solutions were analyzed for boron isotopes on a Multi-Collector Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometer (MC-ICPMS) *Thermo Scientific Neptune* at the Institut de Physique du Globe de Paris (France) using a demountable Direct Injection High Efficiency Nebulizer System (d-DIHEN) (44). The analytical protocol applied was slightly modified from the initial one (45). The first step was to determine precisely the $\delta^{11}\text{B}$ value for one *M. oculata* sample by the common bracketing technique. The reproducibility and accuracy of the $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratios were calculated from repeated analysis of the boric acid standard NIST NBS 951, the North-Atlantic reference seawater NASS2 and the carbonate reference JCp-1 (46), and yields to an external

reproducibility of $\pm 0.2\text{‰}$ (2σ). Such analytical uncertainty is slightly better than the external reproducibility of 0.25‰ (2σ) recently published for Neptune MC-ICPMS (42, 44, 47). A mean $\delta^{11}\text{B}$ of 39.7‰ ($n=15$) was measured for NASS2, which is in the range of published values (13, 44, 45, 48–50).

This *M. oculata* sample was used from now on as reference for the other samples. Blanks and NBS-951 standard solutions were not measured in order to reduce the delay between two samples and thus increase the precision and accuracy for the isotopic measurement of $\delta^{11}\text{B}$ shifts ($\pm 2\text{‰}$) (figure S6). Signal of each precedent sample solution was systematically less than 0.5‰ for each isotope with a rinse time of ~ 3 minutes (44).

In addition, five *M. oculata* and *Lophelia pertusa* samples collected from the Rockall Bank and the Petite Sole Canyons in the North Atlantic Ocean during BOBECO Cruise, (ROV Victor 6000, Ifremer, September 2011) were analyzed. Boron isotopes were extracted as described above. The measurements were performed by the LSCE's MC-ICPMS Neptune^{Plus}, using a quartz spray microchamber and a $50\text{ }\mu\text{l}/\text{min}$ nebulizer on a 0.05N HNO_3 matrix. The standard bracketing technique including a blank contribution correction was employed. The internal and external reproducibility on Standard NASS2 was 0.18‰ (2σ) and 0.25‰ (2σ) respectively ($\delta^{11}\text{B}=39.56\text{‰}$, $n=6$). Washing time held up to 6 min, in order to obtain a blank contribution of $\sim 1\text{‰}$.

Trace Elements measurements

Coral fragments were cut and cleaned with a fine diamond saw, sonicated in HCl 0.1N during 15 minutes, rinsed three times with MilliQ Ultrapure water and dried at 54°C overnight. About 25 mg of powder were dissolved in 10 ml 0.5 N HNO_3 and the solution was diluted to 100ppm Ca before trace elements analysis by using the Inductively Coupled Plasma-Quadrupole Mass Spectrometer (ICP-QMS XseriesII) at the LSCE. Molar Li/Mg, Mg/Ca and U/Ca ratios were obtained by following the protocol described elsewhere (51). Calibration, based on the standard addition method, was achieved using a mono-elementary standard solution (Li, Mg, Ca, U) and carbonate standards JCp-1, JCt-1, Ar/Ak and BAM. External reproducibility (2σ) on the JCp-1 standard was about 3 %, 0.6 % and 0.8% for Li/Mg, Mg/Ca and U/Ca ratios respectively (12). Temperature uncertainties inferred from Li/Mg ratios recorded in *M. oculata* are 1.3°C (12).

Seawater temperature (T_{sw}) reconstruction from the Li/Mg ratio

The Li/Mg molar ratio has recently been proposed as a temperature proxy for foraminifera (52), tropical coral (12) and deep-sea coral (53, 54). Although the mechanisms of response of the molar ratio Li/Mg and temperature is still unknown, this new proxy appears to be promising with respect to previously employed temperature proxies such as Mg/Ca, Sr/Ca and $\delta^{18}\text{O}$ (12, 52–54). Several calibrations have been proposed, mainly linear regressions between Li/Mg and T_{sw}

(53, 54), however, it has been recently proposed an exponential equation as the better regression available for different carbonate archives (foraminifera, tropical corals and deep-sea corals) spanning a large range of T_{SW} (12). We therefore employed the Li/Mg vs. T exponential equation for the calculation of T_{SW} and 340 m depth (12) (Equation 1).

$$\text{Li/Mg (mmol/mol)} = e^{(5.16-0.049T)} \quad (1)$$

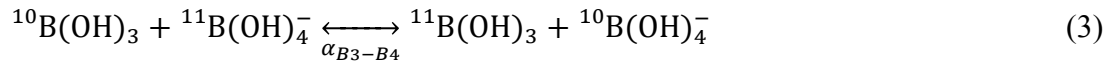
The incertitude associated with the Li/Mg corresponds to 3.2%, after the incertitude of the ICP-MS measurements of Li/Ca and Mg/Ca. However, the incertitude associated with the calibration curve ranges between 1.3 and 1.9°C (12). As the incertitude of our Li/Mg measurements is lower than Hathorne et al., (2013) we think reasonable to consider the uncertainty of 1.3°C for our temperature reconstruction.

pH calculations from boron isotope ratios

Assuming that boron is incorporated into carbonate as the tetraedric molecular species B(OH)_4^- (13), pH_{SW} values can be calculated from the boron isotopic composition ($\delta^{11}\text{B}_{\text{carbonate}}$) following the equation 2:

$$\text{pH}_{SW} = \log_{10} \left(\left(\frac{(\delta^{11}\text{B}_{SW} - \delta^{11}\text{B}_{\text{carbonate}})}{(\alpha_{B3-B4} * \delta^{11}\text{B}_{\text{carbonate}})} \right) - (\delta^{11}\text{B}_{SW} + 1000(\alpha_{B3-B4} - 1)) \right) \quad (2)$$

where pK_B is the equilibrium constant between boric acid B(OH)_3 and borate anion B(OH)_4^- in seawater (55). $\delta^{11}\text{B}_{\text{carbonate}}$ is the boron isotopic composition measured in the coral sample whereas $\delta^{11}\text{B}_{SW}$ is the boron isotopic composition in seawater that has been estimated to 39.61‰ (50). The term α_{B4-B3} represents the isotopic fractionation coefficient between the two boron-bearing molecular species in seawater for the following reaction (Equation 3):



The widely used α_{B3-B4} of 1.0194 (56) has been derived by theoretical calculations at 25°C but recent re-examination using different theoretical method calculations and vibrational frequency suggest values between ~ 1.020 and ~ 1.050 (57) or ranging between 1.0260 and 1.0267 (58, 59). Direct spectrophotometric measurements by chemical equilibrium experiments in artificial seawater at 25°C indicate a value of 1.0272 ± 0.0006 (60), which is considered to be the most applicable for boron-based pH_{SW} reconstructions.

Traditionally, coral-based paleo-pH_{SW} (49, 61) has been calculated using the empirical relationships between $\delta^{11}\text{B}$ and pH_{SW} proposed by Hönisch et al., (2007) for tropical corals, which consider the potential complications of the “vital effects” and correct for a constant species-specific offset between measured $\delta^{11}\text{B}_{\text{carbonate}}$ and the theoretical seawater borate curve of Kakihana et al., (1977). Coral-based surface pH_{SW} has already been successfully reconstructed in tropical waters (42, 49, 61). Recently, an iterative method using Klochko et al., (2006) α_{B} value has been proposed (15). This method, which was used in the present study, is based on the difference between the pH of the calcifying fluid and the pH_{SW} (ΔpH) and the systematic linear relationship between ΔpH and pH_{SW} (see Trotter et al., (2011) and McCulloch et al., (2012) for further details on the method). This approach requires a species-specific ΔpH vs. pH_{SW} calibration. In order to expand the existing $\delta^{11}\text{B}$ dataset for living scleractinian deep-water corals, 5 live-collected specimens of *M. oculata* and *Lophelia pertusa* from the Rockall Bank and the Petite Sole Canyons in the North Atlantic Ocean were analyzed for boron isotopes and used to constrain the ΔpH vs. pH_{SW} calibration (figure S2, table S1).

In the present study, $\delta^{11}\text{B}$ -derived pH_{SW} values were calculated by adjusting pK_{B} to the ambient temperature, salinity and pressure (i.e. depth). In particular, for the *M. oculata* specimen from Røst Reef, the pK_{B} was corrected for temperature using the Li/Mg-based equation. Salinity was considered constant during the period 1969-2007 to a value of 35.16 (62) (figure S7, table S3). No seasonal effect in salinity is observed at 340 m depth (63) (figure S7). Moreover, small changes in salinity do not impact significantly the reconstructed pH_{SW}, with the associated errors being less than 0.01 pH-units for a salinity change of 0.1. For the five additional deep-water coral specimens, ambient seawater temperature, salinity and depth were considered for each colony when calculating the pH of the calcifying fluid. The pH_{SW} was measured on board spectrophotometrically following Clayton and Byrne (1993) and Dickson, (2007). Seawater samples were collected by ROV Victor 6000 (IFREMER, Bobeco 2011) at proximity of coral sampling site. The uncertainty on pH_{SW} measurements was ± 0.01 pH-units. The on-board pH_{SW} data agreed to the pH_{SW} values measured by an independent certified laboratory (SNAPSO National Service, Paris, France). Finally, pH_{SW} values were corrected for ambient temperature, salinity and pressure.

Stable isotopes measurements

$\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values were measured at a bulk scale by Optima VG Mass Spectrometer at LSCE with a precision of 0.08‰ and 0.1‰, respectively. The amount of material for each analysis was ~ 100 μg carbonate powder. The homogeneity of the samples was assessed by measuring multiple sub-samples ($n = 21$ for polyps 20 and 21 dated at 1978; $n = 27$ for polyps 60 and 61 dated at 1997) (table S4). All the measurements were then averaged for each sample. The overall variability was 0.52‰ VPDB and 0.88‰ VPDB (2σ) for $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$, respectively, which is larger than the analytical uncertainty. It is worth noting that the correlation between $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ with $\delta^{11}\text{B}$ might have been greater if the same amount of material were analyzed.

The high variability in $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ within samples as well as the high correlation between $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ ($r^2 = 0.93$, $p < 0.0001$) (figure S3) and between Mg/Ca and U/Ca ($r^2 = 0.67$, $p < 0.0001$) (figure S4) likely suggest the influence of kinetic effects and/or the mixing between different portions of enriched and depleted microstructures (i.e. COCs and fibrous aragonite). Although the coral fragments were mechanically cleaned to remove the septa and the visible COCs along the internal portion of the thecal wall, it cannot be excluded that remains of the COCs were also included in the analyzed sub-samples. These microstructures are characterized by systematically lighter O, C and B isotopes compared to fibrous aragonite (20, 22). As the number of samples measured for $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ (35 samples) was different than the one for $\delta^{11}\text{B}$ (40 samples), a linear interpolation was performed for $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ (table S5). Values were then normalized to the global time series mean and standard deviation of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ signals. In order to apply the Principal Component Analysis (PCA) (AnalySeries program (66)), boron isotopes were also normalized. The common signal extracted corresponded to 80% of the $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{11}\text{B}$ signals. The ~20% of the signal representing the residue might be principally due to the $\delta^{11}\text{B}$, as $\delta^{11}\text{B}$ signal appears to be highly influenced by other parameters, compared to the $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$. Such parameters are pH_{sw} , and other biological-related effects, as for example the proportion of boric acid within the skeleton and the possibility of different fractionation coefficients during aragonite precipitation (16). As a consequence of the PCA, the residual signal is characterized by the same inter-annual variability.

The PCA-issued pH_{sw} time series reconstructed were evaluated using R software (67). Random time series of $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{11}\text{B}$ measurements within their measurement uncertainty (0.52‰ VPDB for $\delta^{18}\text{O}$, 0.88‰ VPDB for $\delta^{13}\text{C}$ and 0.20‰ for $\delta^{11}\text{B}$ (all at 2σ)) were created and the common signal extracted by PCA. The common signal between the 3 isotopes varied of $0.71 \pm 0.06\%$. The reconstructed pH_{sw} slopes varied between -0.0022 and -0.0028 pH-units (mean: -0.0024 pH-units. yr^{-1} and standard deviation: ± 0.0004 pH-units. yr^{-1} (2σ)). The cumulated error due to the sample heterogeneity and the PCA on the final acidification rate is therefore ± 0.0004 pH-units. yr^{-1} . Although the small number of measurements might be critical for the applicability of the PCA this sensitivity analysis does not change significantly the final pH_{sw} trend. Moreover, the application of this biological fractionation correction significantly improves the absolute value of the pH reconstruction (the calculated acidification rate obtained directly from $\delta^{11}\text{B}$ measurements is -0.0030 ± 0.0008 pH-units. yr^{-1} and as explained in the main text, such acidification rate is much higher than observed acidification rates in the North Atlantic Ocean (8)). Furthermore, the associated error is ± 0.0005 pH-units. yr^{-1} , lower than the linear regression error.

Calculation of the pCO_2 and the saturation state

The full characterization of the seawater carbonate chemistry requires the knowledge of at least two parameters of the carbonate system, which are total alkalinity (TA), the partial pressure of CO_2 (pCO_2), the concentrations of CO_2 , bicarbonate and carbonate ions ($[\text{CO}_2]$, $[\text{HCO}_3^-]$ and $[\text{CO}_3^{2-}]$ respectively), pH and total amount of CO_2 (TCO_2) (65). In the present study, the

saturation state with respect to aragonite (Ω_a) and the seawater $p\text{CO}_2$ ($p\text{CO}_{2\text{-sw}}$), were obtained using the calculated pH_{sw} and measured alkalinity through the CO2CALC program (68), taking into account the influence of seawater temperature (based on coral Li/Mg), salinity, pressure, phosphates and silicates. The few available hydrographic data were sourced from the publically accessible CARINA database (62) at stations and depths close to the coral sampling site (see figure S5, table S3): $2305 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ for total alkalinity, 35.1 for salinity, $0.83 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ for phosphate and $6.64 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ for silicate. As a first approximation, these parameters were considered constant both for the past reconstruction (1969-2007) and for the extrapolation into the future. For alkalinity, this assumption was based on coupled climate-carbon model simulations, which show that alkalinity remains roughly constant between 50°N and 70°N from 1820 to 2100 (34). Carbonate calculations were carried out using the recommended dissociation constants of carbonic acid in seawater (K1 and K2; Mehrbach et al., (1973) refitted by Dickson and Millero (1987)); KSO_4 (55) and total boron (71).

Environmental parameters

The Norwegian Sea is characterized by water masses entering from the North Atlantic Ocean and from polar water masses (72). Nearby the continental shelf break, other hydrodynamic might take place such as eddies, upwelling, deepening/shoaling of the mixed layer (73). Such processes are that are mostly seasonal-dependent, but are also subjected to inter-annual variability, and reflect the regional complexity of the dynamics of ocean circulation in the Norwegian Sea (72, 73). Our multi-proxy reconstruction has been compared with pH, temperature, $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{sw}}$ data from databases and the literature.

The ambient seawater pH values nearby the Røst Reef were sourced from the GLODAP (63) and CARINA (62) databases (figures S5 and S8, table S3). The temperature variation at 300 m depth nearby the Røst Reef was assessed from the World Ocean Atlas 2009 dataset and no seasonal effect was found (figure S9) (74). Moreover, the overall temperature profile was compared with seawater surface temperature from the Mike OSM Station (66°N , 2°E). Its inter-annual variability is recorded in our reconstructed Li/Mg derived temperature profile (figure 2C, main text).

Long term variability of $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ was sourced from the Global Seawater Oxygen-18 database (27). Although no long-term record of $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ is available for the Norwegian Sea, discrete measurements nearby the Røst Reef give a mean value of $0.31 \pm 0.12\text{‰}$ (VSMOW) (table S2). Values of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ were extracted from Gisleffos et al., (1998). The typical variability is reduced when depth increases and ranges between $\pm 1.1\text{‰}$ and $\pm 0.17\text{‰}$ from seawater surface to 800 m depth (28).

Hurrell's NAO annual index (39) was obtained from NCAR website (75). The atmospheric $p\text{CO}_2$ values from our study were compared to Mauna Loa $p\text{CO}_2$ dataset (76). In addition, we

compare our $\text{pCO}_{2\text{-SW}}$ reconstruction to the global CO_2 value at the surface ocean (40) (figure 2D, main text). Ω_a was compared to the Ω_a calculated from discrete pH_{SW} (Total Scale) measurements at the latitude 66°N in CARINA database (62) (figure S5 and S10).

Figures S1-S10

Figure S1: *Madrepora oculata* sample collected in 2007 at Røst Reef in the Norwegian Sea (67°30'N, 9°28'E, 340m depth). (A) On-board sampling of the deep-sea coral *M. oculata* collected by the submersible Jago. (B) Global view of the *M. oculata* sample and the selected linear branch used for stable isotopes and trace element analysis. The linear branch is 45.5 cm long, and presented 80 polyps. Accordingly to the age model and in order to obtain an annual resolution, each sub-sample includes two polyps (i.e. 40 sub-samples in total).

Figure S2: Application of the iterative method of pH-calculation for deep-sea corals. Samples from Rockall Bank and Petite Sole Canyon (*M. oculata* and *Lophelia pertusa*, diamond symbols) (BOBECO Cruise, IFREMER (France), September 2011) have been added to McCulloch et al. (2012) dataset (circular symbols) (McCulloch et al., 2012). The global regression between the biological pH at the calcification site (ΔpH) and the measured pH_{SW} of the whole dataset for aragonitic corals from McCulloch et al. (2012) provides the equation $y = -0.60 \pm 0.09x + 5.65 \pm 0.77$. As no *M. oculata* and *L. pertusa* samples native of the North Atlantic Ocean are represented in the previous equation, here we provided 2 *L. pertusa* and 3 *M. oculata* $\delta^{11}\text{B}$ values. The global equation comprising the new samples comprises aragonitic coral species (red) and has been fitted (i. e. $r^2 = 1$; $y = -0.60 \pm 0.09x + 5.70 \pm 0.77$) to the BOBECO $\delta^{11}\text{B}$ (‰) values, as these corals are geographically closer and more representative of the studied *M. oculata* (green). Both linear regressions have been used for the calculation of pH_{SW} from *M. oculata* at the Norwegian Sea, but only pH_{SW} values from the fitted linear regression are shown (see data at table S1 and main text for more details).

Figure S3: Correlation between stable isotopes $\delta^{11}\text{B}$, $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$. Correlation between $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values for each measurement ($n=175$) (A) and for the mean of the measurements performed for each sample ($n=35$) (B). Boron isotopes also correlate in a lesser extent with $\delta^{13}\text{C}$ isotopes (C) and $\delta^{18}\text{O}$ isotopes (D). A linear interpolation is required as the number of samples measured for both isotopic systems were different ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$, $n=35$; $\delta^{11}\text{B}$, $n=40$). Data are provided in tables S4 and S5.

Figure S4: The negative ($r^2 = 0.64$, $p < 0.0001$) and positive ($r^2 = 0.47$, $p < 0.0001$) correlations between $\delta^{18}\text{O}$ vs. Mg/Ca (A) and U/Ca (B), respectively, evidences the presence of a microstructure-related effect on the isotopic ratios of the *M. oculata*, as fibers close to Centers of Calcification (COC) present lower $\delta^{18}\text{O}$ values and lower U and higher Mg concentrations than fibers (26, 77–79).

Figure S5: Sample site and hydrographical stations localization in the Norwegian Sea. The data obtained through the environmental reconstruction was compared with CARINA database stations 119, 316-B and 318-B (62) and GLODAP (63). Blue dots represent all the stations

reported at CARINA Database, and red dots indicate the stations that provided pH values at a similar depth than our *Madrepora oculata* sample used in this study. Such data is summarized in table S3 (80).

Figure S6: Analytical precision of light deviations ($\pm 2\%$) from carbonate JCp-1 standard. Values have been obtained with spiking a JCt-1 sample solution with boric acid NIST NBS 951 and seawater NASS2 standards. The standard-bracketing technique is performed with a sample whose $\delta^{11}\text{B}$ (‰) value has been accurately determined. This approach allows the precise measurement of small $\delta^{11}\text{B}$ shifts towards the reference sample.

Figure S7: Seasonal variability of salinity at 300 m depth in the Norwegian Sea. Summer conditions (June to September mean) of salinity are presented in (A) whereas winter conditions (January to March mean) for salinity are presented in (B) (62, 80).

Figure S8: pH data from CARINA database (62). (A) 300m-depth pH (Total Scale) data calculated from the available database carbonate system parameters. (B) Calculated and measured pH profile at 66°N (80).

Figure S9: Seasonal variability of seawater temperature at 300 m depth in the Norwegian Sea. (A) Summer conditions (June to September mean) of seawater temperature. (B) Winter conditions (January to March mean) of seawater temperature (62, 80).

Figure S10: Aragonite saturation state (Ω_a) depth profile at 66°N in the Norwegian Sea (62, 80).

Figure S1

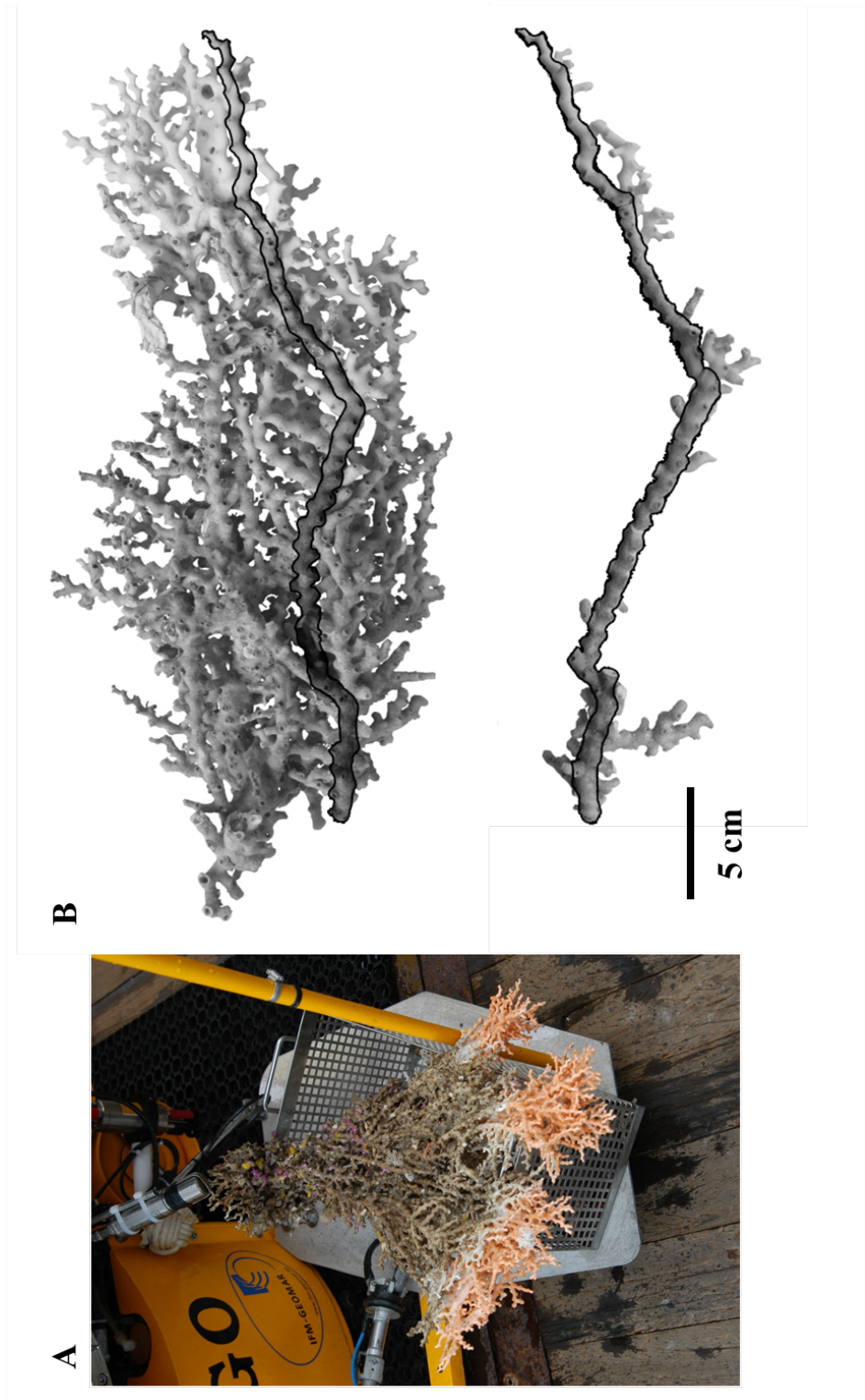


Figure S2

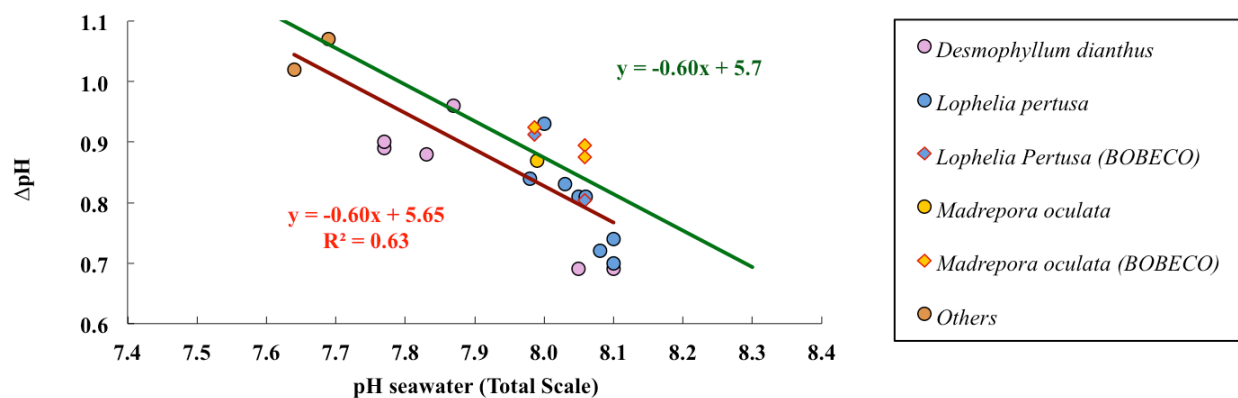


Figure S3

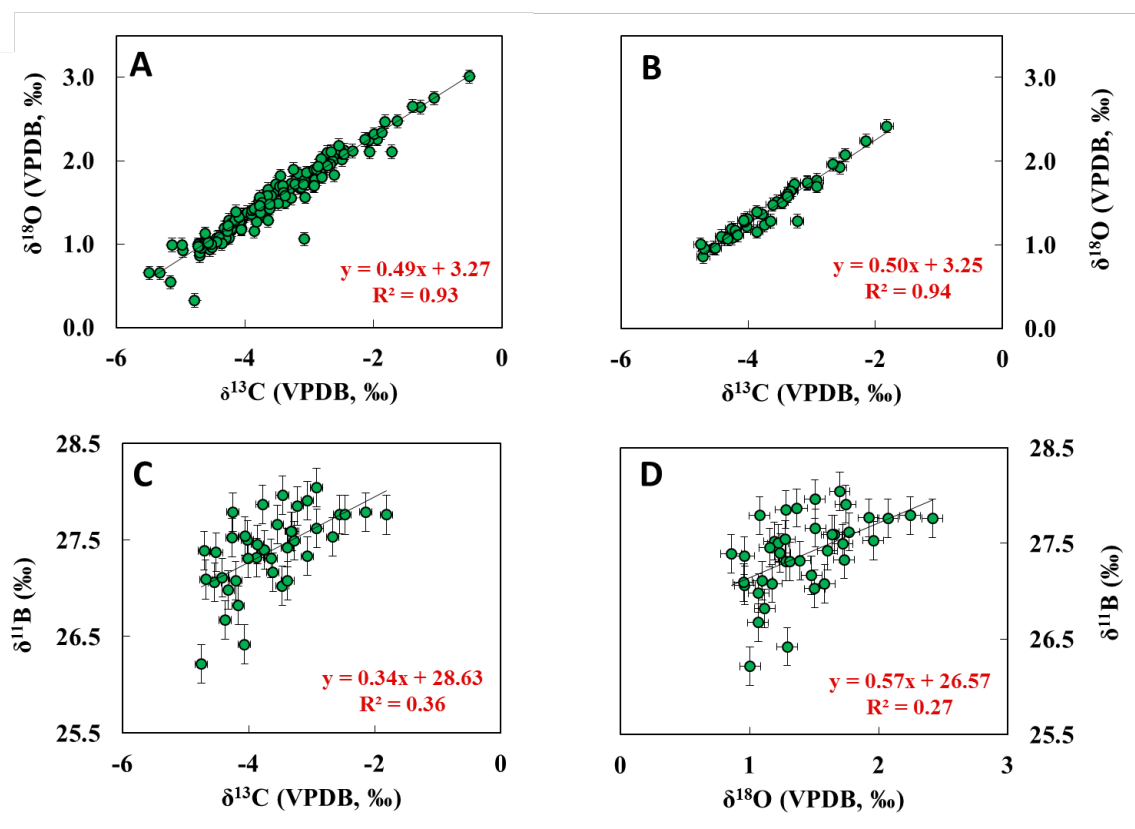


Figure S4

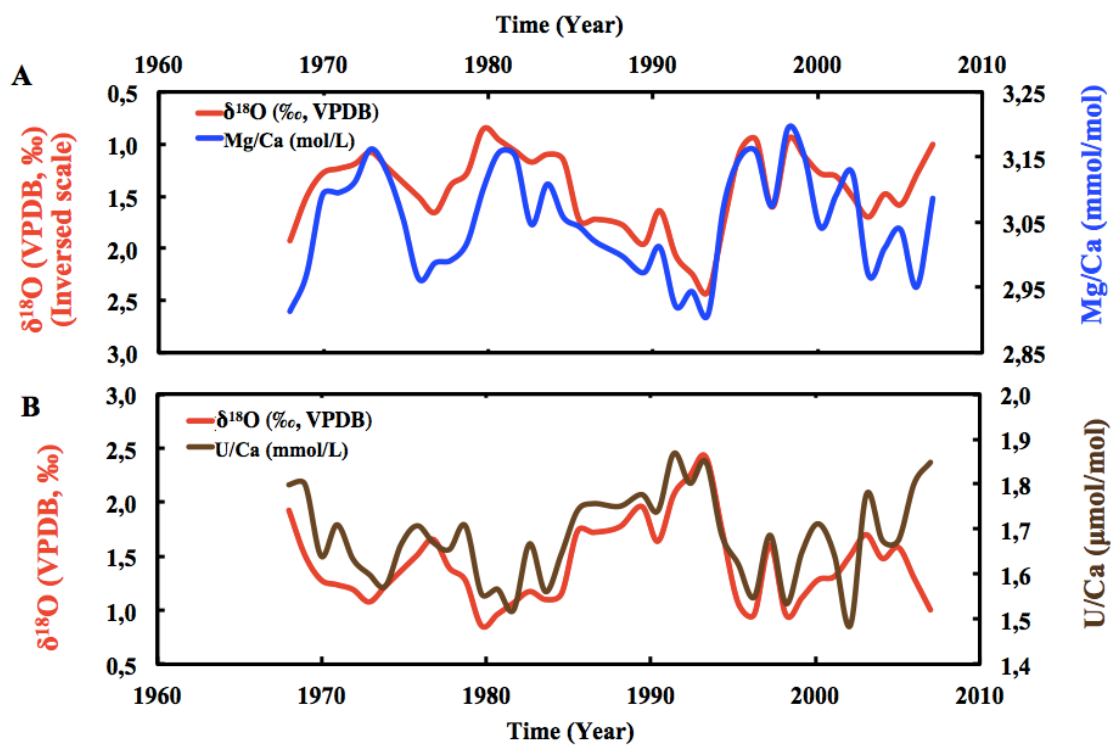


Figure S5

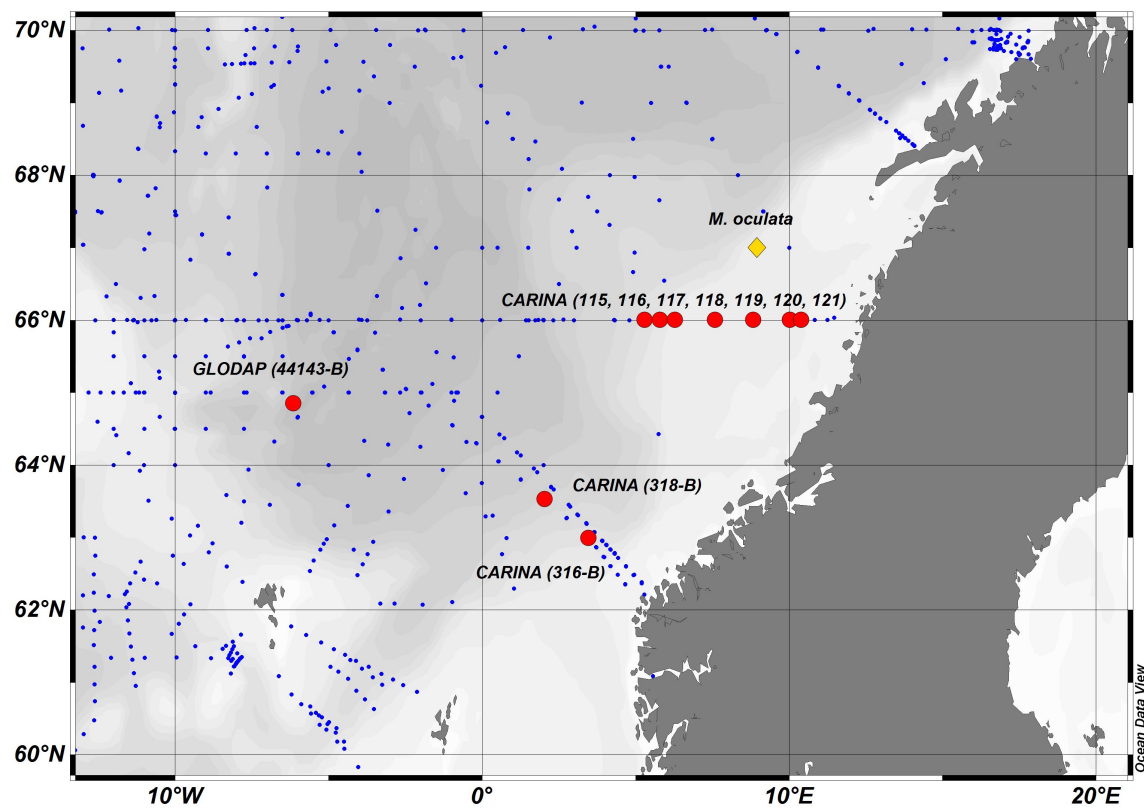


Figure S6

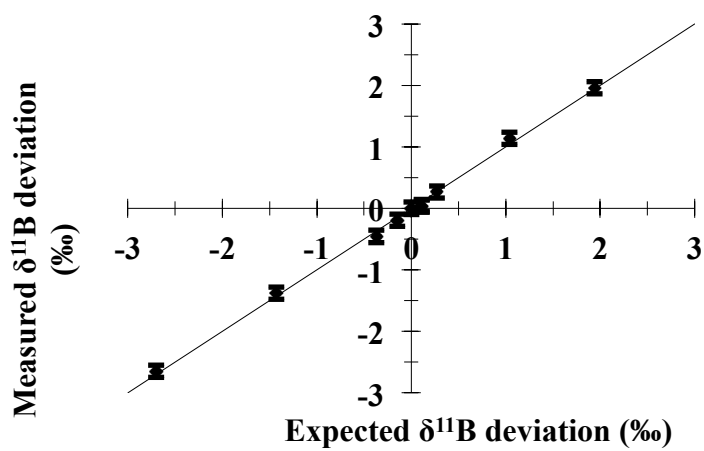


Figure S7

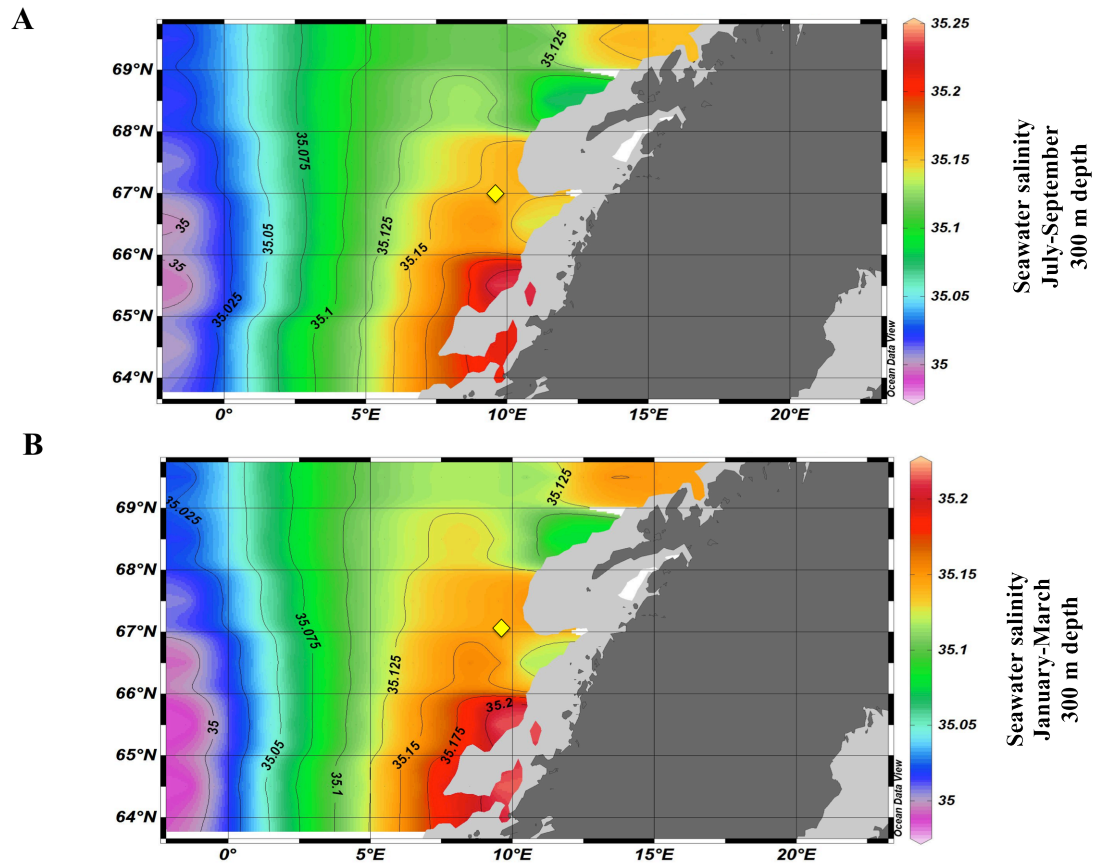


Figure S8

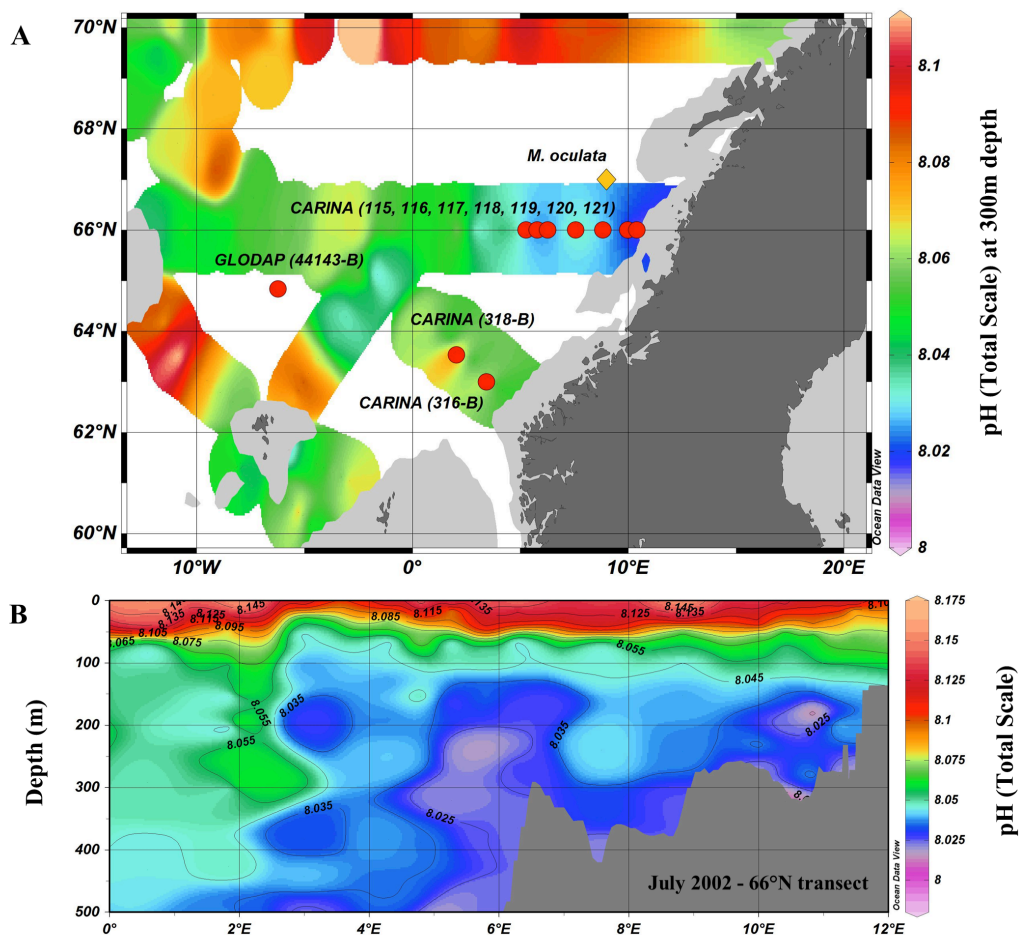


Figure S9

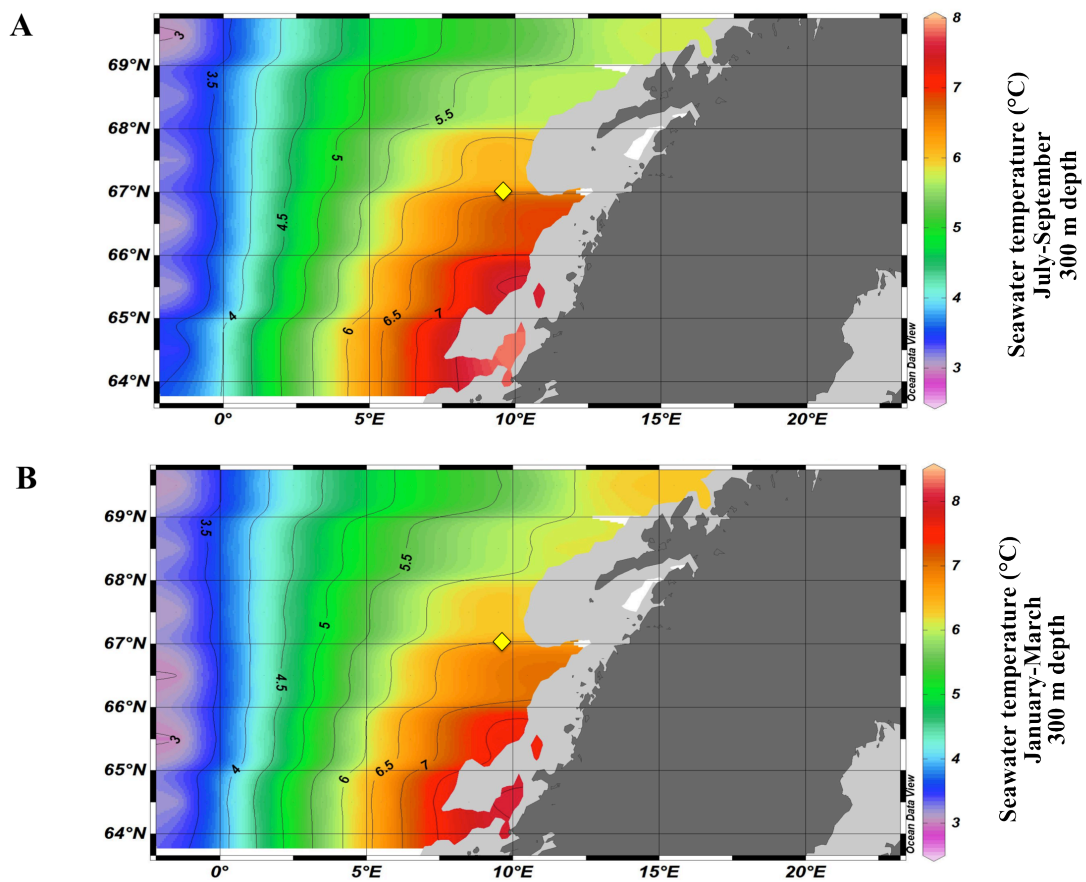
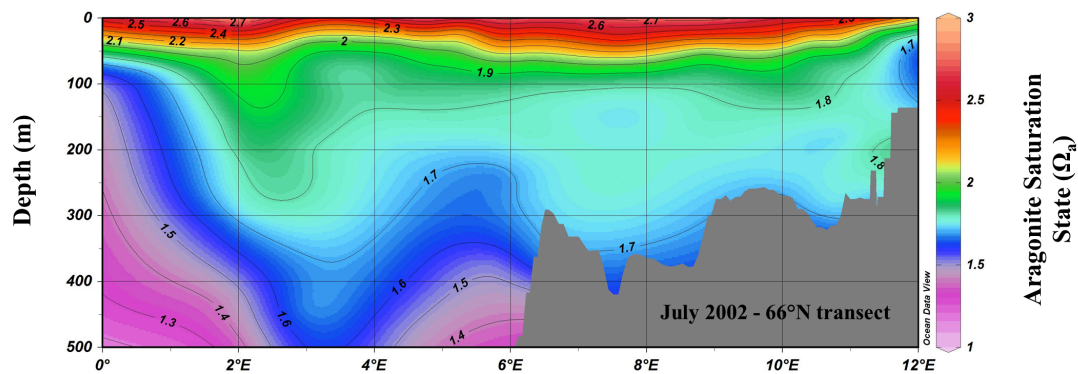


Figure S10



Tables S1-S6

Table S1: Deep-sea coral $\delta^{11}\text{B}$ values for proxy calibration from published studies (17) and our *Madrepora oculata* and *Lophelia pertusa* samples from the North Atlantic Ocean. Values are plotted in Supp. Fig. 2.

Table S2: $\delta^{18}\text{O}$ of seawater ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SW}}$) measurements in the Nordic Seas from GISS Database (27). The mean value of measurements correspond to 0.31‰, and the standard deviation is 0.12‰.

Table S3: Summary of the environmental parameters issued from databases (GLODAP (63) and CARINA (62) databases) nearby the sample site, at Røst reef in the Norwegian Sea (67°30'N, 9°28'E, 340m depth).

Table S4: Details of $\delta^{18}\text{O}$ (VPDB, ‰) and $\delta^{13}\text{C}$ (VPDB, ‰) measurements. Samples size was 100 µg. The global uncertainty due to the heterogeneity of samples (see main text) is calculated by the mean of the standard deviation of measurements for each sample: 0.52‰ for $\delta^{18}\text{O}$ (VPDB, ‰) and 0.88‰ for $\delta^{13}\text{C}$ (VPDB, ‰) (2σ).

Table S5: Comparative table of $\delta^{11}\text{B}$ (‰), $\delta^{18}\text{O}$ (VPDB, ‰) and $\delta^{13}\text{C}$ (VPDB, ‰) data measured and after the Principal Component Analysis (PCA). Because the number of measured samples between $\delta^{11}\text{B}$ (n=40) and $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ (n = 35) isotopes is different, we performed a linear interpolation on $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ isotopes from the mean measurement values (Supp. Table 4).

Table S6: pH, aragonite saturation state (Ω_a) and seawater pCO_2 ($\text{pCO}_{2\text{-SW}}$) calculation from measured $\delta^{11}\text{B}$ isotopes (‰) and $\delta^{11}\text{B}$ isotopes (‰) after the removal of biological fractionation by Principal Component Analysis (PCA). The Li/Mg-derived temperature is also reported.

Supplementary Table 1

| Name | Code | Species | $\delta^{11}\text{B}$ (‰) | pH (internal) | pH _{sw} | ΔpH |
|-----------------------|-------|-------------------------------|------------------------------|------------------|------------------|-------------------|
| 2644_PL475-13-A8-MA8 | B1090 | <i>Madrepora oculata</i> | 28.44 | 8.95 | 8.06 | 0.90 |
| 2516_PL475-13-A1-MA18 | B1091 | <i>Madrepora oculata</i> | 28.12 | 8.93 | 8.06 | 0.87 |
| 2524_PL475-13-A1-LA4 | B1093 | <i>Lophelia pertusa</i> | 28.35 | 8.86 | 8.06 | 0.80 |
| 2987_PL476-14-A7-MA1 | B1095 | <i>Madrepora oculata</i> | 27.02 | 8.90 | 7.99 | 0.91 |
| 2993_PL476-14-A7-LA2 | B1092 | <i>Lophelia pertusa</i> | 28.17 | 8.91 | 7.99 | 0.92 |
| | | <i>Desmophyllum dianthus</i> | 26.14 | 8.83 | 7.87 | 0.96 |
| | | <i>Desmophyllum dianthus</i> | 25.68 | 8.66 | 7.77 | 0.89 |
| | | <i>Desmophyllum dianthus</i> | 25.87 | 8.67 | 7.77 | 0.90 |
| | | <i>Desmophyllum dianthus</i> | 24.50 | 8.71 | 7.83 | 0.88 |
| | | <i>Desmophyllum dianthus</i> | 27.36 | 8.79 | 8.10 | 0.69 |
| | | <i>Desmophyllum dianthus</i> | 26.80 | 8.74 | 8.05 | 0.69 |
| | | <i>Caryophyllia smithii</i> | 27.90 | 8.82 | 8.09 | 0.73 |
| | | <i>Caryophyllia smithii</i> | 27.43 | 8.79 | 8.09 | 0.70 |
| | | <i>Caryophyllia smithii</i> | 28.69 | 8.87 | 8.09 | 0.78 |
| | | <i>Lophelia pertusa</i> | 27.42 | 8.80 | 8.10 | 0.70 |
| | | <i>Lophelia pertusa</i> | 28.68 | 8.86 | 8.05 | 0.81 |
| | | <i>Lophelia pertusa</i> | 28.14 | 8.84 | 8.10 | 0.74 |
| | | <i>Lophelia pertusa</i> | 27.49 | 8.80 | 8.08 | 0.72 |
| | | <i>Lophelia pertusa</i> | 26.62 | 8.86 | 8.03 | 0.83 |
| | | <i>Lophelia pertusa</i> | 27.12 | 8.87 | 8.06 | 0.81 |
| | | <i>Madrepora oculata</i> | 27.86 | 8.86 | 7.99 | 0.87 |
| | | <i>Lophelia pertusa</i> | 26.79 | 8.82 | 7.98 | 0.84 |
| | | <i>Lophelia pertusa</i> | 28.35 | 8.93 | 8.00 | 0.93 |
| | | <i>Enallopsammia rostrata</i> | 24.99 | 8.76 | 7.69 | 1.07 |
| | | <i>Enallopsammia rostrata</i> | 23.22 | 8.66 | 7.64 | 1.02 |
| | | <i>Corallium sp.*</i> | 15.47 | 7.97 | 7.66 | 0.31 |

* *Corallium sp.* excluded from the global linear regression as its skeleton composition is calcitic

Supplementary Table 2

| Year | Longitude | Latitude | Depth | $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW, ‰) |
|------|-----------|----------|-------|---------------------------------|
| 1988 | 5.50 | 74.76 | 310 | 0.27 |
| 1988 | 5.50 | 74.76 | 359 | 0.26 |
| 1996 | 6.00 | 74.00 | 398 | 0.32 |
| 1995 | 9.01 | 74.50 | 400 | 0.39 |
| 1995 | 13.99 | 74.50 | 300 | 0.37 |
| 1995 | 15.00 | 74.50 | 300 | 0.23 |
| 1995 | 14.00 | 74.50 | 300 | 0.34 |
| 1995 | 12.50 | 74.50 | 300 | 0.45 |
| 1995 | 11.00 | 74.50 | 300 | 0.27 |
| 1995 | 9.00 | 74.50 | 300 | 0.02 |
| 1995 | 7.00 | 74.50 | 300 | 0.40 |
| 1995 | 7.00 | 75.00 | 300 | 0.44 |
| 1996 | 7.38 | 61.43 | 325 | 0.40 |
| 1996 | 7.36 | 61.33 | 300 | 0.12 |
| 1996 | 7.36 | 61.33 | 371 | 0.39 |

Supplementary Table 3

| Station | | | | | Carina-119 | Carina-120 | Carina-121 |
|---------------------------------|--------|--------|--------|--------|------------|------------|------------|
| Date | 1981 | 1981 | 1997 | 1997 | 2002 | 2002 | 2002 |
| Latitude | 64.83N | 64.83N | 63.53N | 62.99N | 66N | 66N | 66N |
| Longitude | 6.23W | 6.23W | 2.04W | 3.43W | 8.83E | 9.99E | 10.4E |
| Depth (m) | 343 | 419 | 396 | 395 | 332 | 268 | 323 |
| Temperature (°C) | N/A | N/A | N/A | N/A | 6.98 | 7.01 | 7.14 |
| Salinity | N/A | N/A | N/A | N/A | 35.16 | 35.16 | 35.16 |
| pH (Total Scale) | 8.09 | 8.08 | 8.064 | 8.073 | 8.026 | 8.021 | 8.01 |
| Aragonite Saturation State (Wa) | N/A | N/A | N/A | N/A | 1.68 | 1.68 | 1.64 |
| Alkalinity (mmol/kgSW) | N/A | N/A | N/A | N/A | 2304 | 2307 | 2304 |
| DIC | N/A | N/A | N/A | N/A | 2143 | 2148 | 2148 |

Supplementary Table 4

| #LSCE | Year | $\delta^{18}\text{O}$ (VPDB, ‰) | | | $\delta^{13}\text{C}$ (VPDB, ‰) | | | n |
|-------|------|--|---|--------------------------------|--|---|--------------------------------|----|
| | | $\delta^{18}\text{O}$ (VPDB) (‰) | $\delta^{18}\text{O}$ - mean (VPDB) (‰) | (2 σ) (VPDB) (‰) | $\delta^{13}\text{C}$ (VPDB) (‰) | $\delta^{13}\text{C}$ - mean (VPDB) (‰) | (2 σ) (VPDB) (‰) | |
| B415 | 1968 | 2.014 | 1.92 | 0.26 | -2.49 | -2.55 | 0.18 | 2 |
| B415 | 1968 | 1.830 | | | -2.62 | | | |
| B421 | 1969 | 1.338 | 1.51 | 0.48 | -3.77 | -3.46 | 0.88 | 2 |
| B421 | 1969 | 1.674 | | | -3.15 | | | |
| B414 | 1970 | 1.501 | 1.28 | 0.62 | -3.37 | -3.23 | 0.41 | 2 |
| B414 | 1970 | 1.060 | 0.00 | | -3.08 | 0.00 | | |
| B412 | 1972 | 1.191 | 1.19 | | -4.26 | -4.26 | | 1 |
| B411 | 1973 | 1.077 | 1.08 | | -4.25 | -4.25 | | 1 |
| B409 | 1977 | 1.655 | 1.66 | | -3.31 | -3.31 | | 1 |
| B408 | 1977 | 1.676 | 1.55 | 0.41 | -3.29 | -3.65 | 0.55 | 11 |
| B408 | 1977 | 1.615 | | | -3.56 | | | |
| B408 | 1977 | 1.332 | | | -3.83 | | | |
| B408 | 1977 | 1.341 | | | -4.01 | | | |
| B408 | 1977 | 1.487 | | | -3.77 | | | |
| B408 | 1977 | 1.655 | | | -3.64 | | | |
| B408 | 1977 | 1.529 | | | -3.72 | | | |
| B408 | 1977 | 1.819 | | | -3.45 | | | |
| B408 | 1977 | 1.844 | | | -3.18 | | | |
| B408 | 1977 | 1.582 | | | -3.59 | | | |
| B408 | 1977 | 1.192 | | | -4.05 | | | |
| B407 | 1978 | 1.390 | 1.39 | | -3.87 | -3.87 | | 1 |
| B424 | 1979 | 1.276 | 1.28 | | -4.06 | -4.06 | | 1 |
| B406 | 1980 | 0.857 | 0.86 | | -4.70 | -4.70 | | 1 |
| B426 | 1983 | 1.172 | 1.17 | | -4.20 | -4.20 | | 1 |
| B404 | 1984 | 0.935 | 1.10 | 0.32 | -4.55 | -4.42 | 0.51 | 11 |
| B404 | 1984 | 1.328 | | | -4.15 | | | |
| B404 | 1984 | 1.069 | | | -4.30 | | | |
| B404 | 1984 | 0.998 | | | -4.64 | | | |
| B404 | 1984 | 0.897 | | | -4.70 | | | |
| B404 | 1984 | 1.253 | | | -4.19 | | | |
| B404 | 1984 | 1.073 | | | -4.44 | | | |
| B404 | 1984 | 0.996 | | | -4.66 | | | |
| B404 | 1984 | 1.186 | | | -4.21 | | | |
| B404 | 1984 | 0.997 | | | -4.73 | | | |
| B404 | 1984 | 1.352 | | | -4.01 | | | |

| #LSCE | Year | $\delta^{18}\text{O}$ (VPDB, ‰) | | | $\delta^{13}\text{C}$ (VPDB, ‰) | | | | |
|----------------|------|--|---|--------------------------------|--|---|--------------------------------|----|--|
| | | $\delta^{18}\text{O}$ (VPDB) (‰) | $\delta^{18}\text{O}$ - mean (VPDB) (‰) | (2 σ) (VPDB) (‰) | $\delta^{13}\text{C}$ (VPDB) (‰) | $\delta^{13}\text{C}$ - mean (VPDB) (‰) | (2 σ) (VPDB) (‰) | | |
| B427-B403 | 1985 | 1.155 | 1.15 | | -3.86 | -3.86 | | 1 | |
| B402 | 1986 | 1.733 | 1.73 | | -3.07 | -3.07 | | 1 | |
| B401-B428 | 1987 | 1.718 | 1.72 | 0.74 | -3.52 | -3.27 | 1.29 | 16 | |
| B401-B428 | 1987 | 1.628 | | | -3.40 | | | | |
| B401-B428 | 1987 | 1.838 | | | -2.96 | | | | |
| B401-B428 | 1987 | 1.833 | | | -2.80 | | | | |
| B401-B428 | 1987 | 2.086 | | | -2.57 | | | | |
| B401-B428 | 1987 | 1.904 | | | -2.86 | | | | |
| B401-B428 | 1987 | 0.545 | | | -5.16 | | | | |
| B401-B428 | 1987 | 1.730 | | | -3.29 | | | | |
| B401-B428 | 1987 | 1.898 | | | -3.25 | | | | |
| B401-B428 | 1987 | 1.380 | | | -3.96 | | | | |
| B401-B428 | 1987 | 1.647 | | | -3.32 | | | | |
| B401-B428 | 1987 | 1.997 | | | -2.64 | | | | |
| B401-B428 | 1987 | 1.680 | | | -3.40 | | | | |
| B401-B428 | 1987 | 1.565 | | | -3.73 | | | | |
| B401-B428 | 1987 | 2.098 | | | -2.72 | | | | |
| B401-B428 | 1987 | 1.979 | | | -2.82 | | | | |
| B400-B416-B380 | 1988 | 1.771 | 1.77 | | -2.92 | -2.92 | | 1 | |
| B429-B399 | 1989 | 1.960 | 1.96 | | -2.67 | -2.67 | | 1 | |
| B398 | 1990 | 1.681 | 1.64 | 0.61 | -3.13 | -3.33 | 1.19 | 11 | |
| B398 | 1990 | 1.274 | | | -4.08 | | | | |
| B398 | 1990 | 1.763 | | | -3.08 | | | | |
| B398 | 1990 | 1.267 | | | -3.82 | | | | |
| B398 | 1990 | 1.860 | | | -2.83 | | | | |
| B398 | 1990 | 1.938 | | | -2.72 | | | | |
| B398 | 1990 | 1.222 | | | -4.26 | | | | |
| B398 | 1990 | 1.363 | | | -3.91 | | | | |
| B398 | 1990 | 2.082 | | | -2.48 | | | | |
| B398 | 1990 | 1.720 | | | -3.22 | | | | |
| B398 | 1990 | 1.855 | | | -3.04 | | | | |
| B430 | 1991 | 2.126 | 2.07 | 0.60 | -2.45 | -2.47 | 1.30 | 11 | |
| B430 | 1991 | 2.258 | | | -1.94 | | | | |
| B430 | 1991 | 2.105 | | | -2.06 | | | | |
| B430 | 1991 | 1.804 | | | -2.80 | | | | |
| B430 | 1991 | 1.404 | | | -3.89 | | | | |
| B430 | 1991 | 2.024 | | | -2.81 | | | | |

| #LSCE | Year | $\delta^{18}\text{O}$ (VPDB, ‰) | | | $\delta^{13}\text{C}$ (VPDB, ‰) | | | |
|-------|------|--|---|--------------------------------|--|---|--------------------------------|----|
| | | $\delta^{18}\text{O}$ (VPDB) (‰) | $\delta^{18}\text{O}$ - mean (VPDB) (‰) | (2 σ) (VPDB) (‰) | $\delta^{13}\text{C}$ (VPDB) (‰) | $\delta^{13}\text{C}$ - mean (VPDB) (‰) | (2 σ) (VPDB) (‰) | |
| B430 | 1991 | 2.122 | | | -2.52 | | | |
| B430 | 1991 | 2.107 | | | -2.66 | | | |
| B430 | 1991 | 2.075 | | | -2.45 | | | |
| B430 | 1991 | 2.642 | | | -1.27 | | | |
| B430 | 1991 | 2.115 | | | -2.33 | | | |
| B431 | 1993 | 1.895 | 2.42 | 0.61 | -2.93 | -1.81 | 1.33 | 11 |
| B431 | 1993 | 2.185 | | | -2.54 | | | |
| B431 | 1993 | 2.246 | | | -2.08 | | | |
| B431 | 1993 | 2.317 | | | -2.00 | | | |
| B431 | 1993 | 2.334 | | | -1.87 | | | |
| B431 | 1993 | 2.749 | | | -1.06 | | | |
| B431 | 1993 | 2.655 | | | -1.39 | | | |
| B431 | 1993 | 2.471 | | | -1.63 | | | |
| B431 | 1993 | 2.253 | | | -2.14 | | | |
| B431 | 1993 | 3.010 | | | -0.51 | | | |
| B431 | 1993 | 2.466 | | | -1.82 | | | |
| B432 | 1995 | 1.289 | 1.07 | 0.73 | -4.25 | -4.32 | 0.49 | 6 |
| B432 | 1995 | 0.325 | | | -4.78 | | | |
| B432 | 1995 | 1.245 | | | -4.22 | | | |
| B432 | 1995 | 1.190 | | | -4.29 | | | |
| B432 | 1995 | 1.179 | | | -4.06 | | | |
| B432 | 1995 | 1.193 | | | -4.32 | | | |
| B395 | 1996 | 0.958 | 0.96 | | -4.51 | -4.51 | | 1 |
| B433 | 1997 | 1.519 | 1.60 | 0.42 | -3.78 | -3.38 | 1.16 | 16 |
| B433 | 1997 | 1.894 | | | -2.88 | | | |
| B433 | 1997 | 1.487 | | | -3.74 | | | |
| B433 | 1997 | 1.723 | | | -3.09 | | | |
| B433 | 1997 | 1.552 | | | -3.28 | | | |
| B433 | 1997 | 1.693 | | | -3.47 | | | |
| B433 | 1997 | 1.423 | | | -3.85 | | | |
| B433 | 1997 | 1.582 | | | -3.65 | | | |
| B433 | 1997 | 1.566 | | | -3.06 | | | |
| B433 | 1997 | 1.702 | | | -2.94 | | | |
| B433 | 1997 | 2.106 | | | -1.72 | | | |
| B433 | 1997 | 1.563 | | | -3.77 | | | |
| B433 | 1997 | 1.703 | | | -3.42 | | | |
| B433 | 1997 | 1.500 | | | -3.74 | | | |

| #LSCE | Year | $\delta^{18}\text{O}$ (VPDB, ‰) | | | $\delta^{13}\text{C}$ (VPDB, ‰) | | |
|-------|------|--|---|--------------------------------|--|---|--------------------------------|
| | | $\delta^{18}\text{O}$ (VPDB) (‰) | $\delta^{18}\text{O}$ - mean (VPDB) (‰) | (2 σ) (VPDB) (‰) | $\delta^{13}\text{C}$ (VPDB) (‰) | $\delta^{13}\text{C}$ - mean (VPDB) (‰) | (2 σ) (VPDB) (‰) |
| B433 | 1997 | 1.489 | | | -3.48 | | |
| B433 | 1997 | 1.152 | | | -4.27 | | |
| B394 | 1998 | 0.954 | 0.95 | | -4.68 | -4.68 | 1 |
| B393 | 2000 | 1.281 | 1.28 | | -3.64 | -3.64 | 1 |
| B392 | 2001 | 1.377 | 1.31 | 0.61 | -3.76 | -4.01 | 1.21 11 |
| B392 | 2001 | 0.982 | | | -4.71 | | |
| B392 | 2001 | 1.621 | | | -3.40 | | |
| B392 | 2001 | 1.426 | | | -3.62 | | |
| B392 | 2001 | 0.926 | | | -4.97 | | |
| B392 | 2001 | 1.459 | | | -3.77 | | |
| B392 | 2001 | 1.286 | | | -4.15 | | |
| B392 | 2001 | 1.318 | | | -4.09 | | |
| B392 | 2001 | 1.934 | | | -2.87 | | |
| B392 | 2001 | 1.086 | | | -4.41 | | |
| B392 | 2001 | 1.005 | | | -4.36 | | |
| B390 | 2003 | 1.699 | 1.70 | | -2.92 | -2.92 | 1 |
| B389 | 2004 | 1.479 | 1.48 | | -3.61 | -3.61 | 1 |
| B388 | 2005 | 1.581 | 1.58 | | -3.38 | -3.38 | 1 |
| B436 | 2007 | 0.974 | 1.00 | 0.43 | -4.73 | -4.75 | 0.87 11 |
| B436 | 2007 | 0.991 | | | -5.14 | | |
| B436 | 2007 | 1.023 | | | -4.44 | | |
| B436 | 2007 | 1.225 | | | -4.26 | | |
| B436 | 2007 | 0.989 | | | -4.99 | | |
| B436 | 2007 | 1.002 | | | -4.53 | | |
| B436 | 2007 | 1.385 | | | -4.14 | | |
| B436 | 2007 | 0.654 | | | -5.49 | | |
| B436 | 2007 | 1.013 | | | -4.58 | | |
| B436 | 2007 | 0.655 | | | -5.32 | | |
| B436 | 2007 | 1.124 | | | -4.62 | | |

Supplementary Table 5

| # LSCE | Age (Year) | $\delta^{11}\text{B}$ | | $\delta^{18}\text{O}$ | | $\delta^{13}\text{C}$ | |
|----------------|---------------|------------------------------|------------------------|---|------------------------|---|------------------------|
| | | Measured ($\pm 0.20\%$) | Corrected after PCA | Measured and Linear interpolation | Corrected after PCA | Measured and Linear interpolation | Corrected after PCA |
| B415 | 1968 | 27.77 | 27.33 | 1.92 | 1.45 | -2.55 | -3.61 |
| B421 | 1969 | 27.96 | 27.77 | 1.51 | 1.27 | -3.46 | -3.86 |
| B414 | 1970 | 27.85 | 27.74 | 1.28 | 1.28 | -3.23 | -3.85 |
| B413 | 1971 | 27.40 | 27.49 | 1.24 | 1.39 | -3.74 | -3.70 |
| B412 | 1972 | 27.52 | 27.67 | 1.19 | 1.31 | -4.26 | -3.80 |
| B411 | 1973 | 27.79 | 27.91 | 1.08 | 1.21 | -4.25 | -3.94 |
| B410 | 1974 | 27.50 | 27.60 | 1.22 | 1.34 | -4.02 | -3.77 |
| B423 | 1975 | 27.87 | 27.80 | 1.37 | 1.25 | -3.78 | -3.88 |
| B409 | 1976 | 27.66 | 27.55 | 1.51 | 1.36 | -3.54 | -3.73 |
| B408 | 1977 | 27.59 | 27.40 | 1.66 | 1.42 | -3.31 | -3.65 |
| B407 | 1978 | 27.32 | 27.38 | 1.39 | 1.43 | -3.87 | -3.64 |
| B424 | 1979 | 27.54 | 27.62 | 1.28 | 1.33 | -4.06 | -3.78 |
| B406 | 1980 | 27.39 | 27.76 | 0.86 | 1.27 | -4.70 | -3.86 |
| B425 | 1981 | 27.06 | 27.45 | 0.96 | 1.40 | -4.54 | -3.68 |
| B405 | 1982 | 26.67 | 27.09 | 1.07 | 1.56 | -4.37 | -3.47 |
| B426 | 1983 | 27.08 | 27.33 | 1.17 | 1.45 | -4.20 | -3.61 |
| B404 | 1984 | 27.11 | 27.41 | 1.10 | 1.42 | -4.42 | -3.66 |
| B427-B403 | 1985 | 27.46 | 27.58 | 1.15 | 1.35 | -3.86 | -3.75 |
| B402 | 1986 | 27.33 | 27.14 | 1.73 | 1.53 | -3.07 | -3.51 |
| B401-B428 | 1987 | 27.50 | 27.30 | 1.72 | 1.46 | -3.27 | -3.60 |
| B400-B416-B380 | 1988 | 27.62 | 27.33 | 1.77 | 1.45 | -2.92 | -3.61 |
| B429-B399 | 1989 | 27.53 | 27.15 | 1.96 | 1.53 | -2.67 | -3.51 |
| B398 | 1990 | 27.59 | 27.41 | 1.64 | 1.42 | -3.33 | -3.66 |
| B430 | 1991 | 27.76 | 27.26 | 2.07 | 1.48 | -2.47 | -3.57 |
| B397 | 1992 | 27.79 | 27.16 | 2.24 | 1.52 | -2.14 | -3.52 |
| B431 | 1993 | 27.76 | 27.03 | 2.42 | 1.58 | -1.81 | -3.44 |
| B396 | 1994 | 27.91 | 27.58 | 1.74 | 1.35 | -3.07 | -3.75 |
| B432 | 1995 | 26.98 | 27.31 | 1.07 | 1.46 | -4.32 | -3.60 |
| B395 | 1996 | 27.37 | 27.68 | 0.96 | 1.30 | -4.51 | -3.81 |
| B433 | 1997 | 27.42 | 27.31 | 1.60 | 1.46 | -3.38 | -3.60 |
| B394 | 1998 | 27.09 | 27.49 | 0.95 | 1.38 | -4.68 | -3.70 |
| B434 | 1999 | 26.82 | 27.15 | 1.12 | 1.53 | -4.16 | -3.51 |
| B393 | 2000 | 27.31 | 27.39 | 1.28 | 1.43 | -3.64 | -3.64 |

| # LSCE | Age (Year) | $\delta^{11}\text{B}$ | | $\delta^{18}\text{O}$ | | $\delta^{13}\text{C}$ | |
|--------|---------------|------------------------------|------------------------|---|------------------------|---|------------------------|
| | | Measured ($\pm 0.20\%$) | Corrected after PCA | Measured and Linear interpolation | Corrected after PCA | Measured and Linear interpolation | Corrected after PCA |
| B392 | 2001 | 27.31 | 27.43 | 1.31 | 1.41 | -4.01 | -3.67 |
| B391 | 2002 | 27.03 | 27.06 | 1.50 | 1.57 | -3.46 | -3.46 |
| B390 | 2003 | 28.04 | 27.68 | 1.70 | 1.31 | -2.92 | -3.81 |
| B389 | 2004 | 27.17 | 27.20 | 1.48 | 1.51 | -3.61 | -3.54 |
| B388 | 2005 | 27.08 | 27.06 | 1.58 | 1.57 | -3.38 | -3.46 |
| B387 | 2006 | 26.42 | 26.77 | 1.29 | 1.69 | -4.06 | -3.29 |
| B436 | 2007 | 26.21 | 26.82 | 1.00 | 1.67 | -4.75 | -3.32 |

Supplementary Table 6

| Measured $\delta^{11}\text{B}$ | | | | | $\delta^{11}\text{B}$ after Principal Component Analysis | | | | | Li/Mg-derived temperature |
|---------------------------------|-------------------------|---------------------|----------------|--------|--|-------------------------|---------------------|----------------|--------|---------------------------|
| $\delta^{11}\text{B}$ | $p\text{H}_{\text{SW}}$ | Ω_{a} | $p\text{CO}_2$ | | $\delta^{11}\text{B}$ | $p\text{H}_{\text{SW}}$ | Ω_{a} | $p\text{CO}_2$ | | |
| Measured ($\pm 0.20\text{‰}$) | a=5‰ | (2s) | | | Corrected | (1s) | | | | $\pm 1.3^\circ\text{C}$ |
| 27.77 | 8.15 | 0.05 | 1.92 | 370.15 | 27.33 | 8.08 | 0.05 | 1.95 | 360.85 | 6.53 |
| 27.96 | 8.18 | 0.05 | 2.19 | 309.89 | 27.77 | 8.15 | 0.05 | 2.24 | 299.82 | 6.63 |
| 27.85 | 8.16 | 0.05 | 2.18 | 313.80 | 27.74 | 8.14 | 0.05 | 2.25 | 299.85 | 6.70 |
| 27.40 | 8.08 | 0.06 | 2.03 | 351.55 | 27.49 | 8.09 | 0.06 | 2.06 | 342.66 | 6.98 |
| 27.52 | 8.12 | 0.05 | 2.13 | 319.27 | 27.67 | 8.14 | 0.05 | 2.18 | 307.82 | 6.39 |
| 27.79 | 8.17 | 0.05 | 2.27 | 287.19 | 27.91 | 8.19 | 0.05 | 2.37 | 269.11 | 6.10 |
| 27.50 | 8.12 | 0.06 | 2.08 | 326.05 | 27.60 | 8.14 | 0.06 | 2.12 | 316.02 | 6.22 |
| 27.87 | 8.19 | 0.05 | 2.20 | 299.93 | 27.80 | 8.17 | 0.05 | 2.28 | 283.96 | 6.06 |
| 27.66 | 8.14 | 0.05 | 2.05 | 336.86 | 27.55 | 8.12 | 0.05 | 2.06 | 333.39 | 6.49 |
| 27.59 | 8.15 | 0.05 | 1.95 | 349.38 | 27.40 | 8.12 | 0.05 | 2.10 | 315.80 | 5.85 |
| 27.32 | 8.10 | 0.05 | 1.94 | 355.21 | 27.38 | 8.11 | 0.05 | 2.03 | 333.08 | 6.04 |
| 27.54 | 8.13 | 0.05 | 2.09 | 323.31 | 27.62 | 8.14 | 0.05 | 2.16 | 307.71 | 6.18 |
| 27.39 | 8.13 | 0.05 | 2.16 | 298.26 | 27.76 | 8.19 | 0.05 | 2.32 | 268.91 | 5.50 |
| 27.06 | 8.05 | 0.05 | 1.98 | 348.91 | 27.45 | 8.11 | 0.05 | 2.05 | 333.25 | 6.28 |
| 26.67 | 8.00 | 0.05 | 1.75 | 402.82 | 27.09 | 8.06 | 0.05 | 1.87 | 369.86 | 5.91 |
| 27.08 | 8.06 | 0.05 | 1.91 | 363.13 | 27.33 | 8.10 | 0.05 | 1.99 | 341.99 | 6.05 |
| 27.11 | 8.06 | 0.05 | 1.96 | 350.30 | 27.41 | 8.11 | 0.05 | 2.07 | 324.40 | 6.04 |
| 27.46 | 8.10 | 0.05 | 2.07 | 333.98 | 27.58 | 8.12 | 0.05 | 2.11 | 324.73 | 6.57 |
| 27.33 | 8.07 | 0.05 | 1.80 | 404.74 | 27.14 | 8.05 | 0.05 | 1.85 | 390.53 | 6.75 |
| 27.50 | 8.11 | 0.05 | 1.90 | 375.04 | 27.30 | 8.08 | 0.05 | 1.95 | 360.90 | 6.59 |
| 27.62 | 8.13 | 0.05 | 1.92 | 371.23 | 27.33 | 8.08 | 0.05 | 1.86 | 380.03 | 6.59 |
| 27.53 | 8.12 | 0.05 | 1.80 | 397.28 | 27.15 | 8.06 | 0.05 | 2.01 | 351.71 | 6.30 |
| 27.59 | 8.11 | 0.05 | 1.98 | 360.65 | 27.41 | 8.09 | 0.05 | 1.89 | 380.46 | 6.83 |
| 27.76 | 8.15 | 0.05 | 1.87 | 385.11 | 27.26 | 8.06 | 0.05 | 1.84 | 401.29 | 6.74 |
| 27.79 | 8.14 | 0.05 | 1.82 | 407.38 | 27.16 | 8.04 | 0.05 | 1.79 | 400.54 | 7.18 |
| 27.76 | 8.16 | 0.05 | 1.73 | 422.33 | 27.03 | 8.04 | 0.05 | 2.11 | 324.75 | 6.47 |
| 27.91 | 8.17 | 0.05 | 2.07 | 334.14 | 27.58 | 8.12 | 0.05 | 2.02 | 332.95 | 6.62 |
| 26.98 | 8.05 | 0.05 | 1.89 | 363.38 | 27.31 | 8.10 | 0.05 | 2.22 | 299.69 | 5.85 |
| 27.37 | 8.09 | 0.05 | 2.13 | 317.60 | 27.68 | 8.15 | 0.05 | 1.94 | 360.75 | 6.34 |
| 27.42 | 8.10 | 0.05 | 1.90 | 371.50 | 27.31 | 8.08 | 0.05 | 2.08 | 324.49 | 6.41 |
| 27.09 | 8.05 | 0.05 | 2.01 | 340.83 | 27.49 | 8.12 | 0.05 | 1.90 | 360.27 | 6.19 |
| 26.82 | 8.02 | 0.05 | 1.79 | 390.20 | 27.15 | 8.08 | 0.05 | 2.00 | 342.14 | 5.86 |

| Measured $\delta^{11}\text{B}$ | | | | | $\delta^{11}\text{B}$ after Principal Component Analysis | | | | | Li/Mg-derived temperature |
|------------------------------------|-------------------------|---------------------|----------------|--------|--|-------------------------|---------------------|----------------|--------|---------------------------|
| $\delta^{11}\text{B}$ | $p\text{H}_{\text{SW}}$ | Ω_{a} | $p\text{CO}_2$ | | $\delta^{11}\text{B}$ | $p\text{H}_{\text{SW}}$ | Ω_{a} | $p\text{CO}_2$ | | |
| Measured ($\pm 0.20\text{‰}$) | a=5‰ | (2s) | | | Corrected | | (1s) | | | $\pm 1.3^\circ\text{C}$ |
| 27.31 | 8.09 | 0.05 | 1.95 | 357.22 | 27.39 | 8.10 | 0.05 | 2.09 | 315.74 | 6.25 |
| 27.31 | 8.10 | 0.05 | 1.96 | 344.83 | 27.43 | 8.12 | 0.05 | 1.79 | 411.57 | 5.74 |
| 27.03 | 8.02 | 0.05 | 1.75 | 423.13 | 27.06 | 8.03 | 0.05 | 2.17 | 316.32 | 6.90 |
| 28.04 | 8.19 | 0.06 | 2.14 | 322.78 | 27.68 | 8.13 | 0.06 | 1.89 | 380.49 | 6.77 |
| 27.17 | 8.05 | 0.05 | 1.84 | 395.50 | 27.20 | 8.05 | 0.05 | 1.77 | 422.81 | 6.78 |
| 27.08 | 8.02 | 0.05 | 1.76 | 428.73 | 27.06 | 8.02 | 0.05 | 1.60 | 480.97 | 7.25 |
| 26.42 | 7.92 | 0.05 | 1.58 | 491.49 | 26.77 | 7.97 | 0.05 | 1.70 | 421.50 | 7.18 |

QUANTIFICATION DE L'ACIDIFICATION DES OCEANS PAR L'ANALYSE GEOCHIMIQUE DES CORAUX PROFONDS

L'acidification des océans provoquée par l'absorption du CO₂ atmosphérique par l'eau de mer est devenue une préoccupation écologique majeure et menace déjà les organismes calcifiants. Suite à la révolution industrielle, le pH de l'océan de surface a diminué de 0,1 unité-pH. En revanche, celui des eaux profondes reste peu documenté. Les isotopes du bore ($\delta^{11}\text{B}$) dans les carbonates biogéniques se sont révélés être un puissant outil géochimique pour la reconstitution du pH, mais n'a pas encore été appliqué aux coraux profonds. Un travail analytique sur MC-ICPMS Neptune et une analyse géochimique de ces coraux ont été effectués afin de reconstituer et quantifier l'acidification des océans. De même, la valeur $\delta^{11}\text{B}$ de l'eau de mer utilisée pour calculer les paléo-pH a été revisitée et l'homogénéité des océans vérifiée.

L'analyse de deux colonies modernes de *Lophelia pertusa* et *Madrepora oculata* a permis de quantifier un taux d'acidification pendant la fin du XX^{ème} siècle pour les eaux de sub-surface en mer de Norvège et cela après établissement d'une calibration expérimentale à partir de coraux de culture. L'analyse géochimique des coraux profonds a mis en évidence un effet vital lié à la physiologie qui doit être considéré pour quantifier avec précision la variabilité du pH. Celui-ci peut être en partie corrigé par une analyse statistique des isotopes stables B, C et O. Cette étude a aussi révélé l'influence de l'hydrodynamique régionale. Enfin les variations naturelles du pH pendant l'Holocène et le Dernier Maximum Glaciaire sur des coraux profonds fossiles méditerranéens ont été établies et celles pendant l'aube de l'explosion de la diversité biologique du cambrien à partir d'échantillons de roche calcaire (551-543 Ma) de Nama en Namibie proposées.

Mots clés: Acidification de l'océan, pH, isotopes du bore, MC-ICPMS Neptune, effet vital, coraux profonds, Dernier Maximum Glaciaire, Néoprotérozoïque.

RECONSTRUCTING OCEAN ACIDIFICATION FROM DEEP-SEA CORAL GEOCHEMISTRY

Ocean acidification is caused by the absorption of rising atmospheric CO₂ by seawater and represents a major environmental issue. Since the beginning of the industrial era, seawater pH has decreased by 0.1 pH units and is already threatening calcifying organisms. Boron isotopes ($\delta^{11}\text{B}$) have proved to be a powerful geochemical tool for the reconstruction of pH variations, but has not yet been applied to deep-sea corals (DSC). Accurate and precise measurements of boron isotopes in corals and seawaters were performed in order to measure small pH variations.

The technique of pH reconstruction based on boron isotopes (pH- $\delta^{11}\text{B}$) was used on two specimens of the DSC *Madrepora oculata* and *Lophelia pertusa* collected alive in the Norwegian Sea and spanning an age of 40 (± 3) and 67 (± 3) years, respectively. Acidification rates were calculated by applying a new pH- $\delta^{11}\text{B}$ calibration obtained from the geochemical analysis *M. oculata* and *L. pertusa* samples cultured under different pCO₂ conditions. The contribution of a biological-related vital effect on $\delta^{11}\text{B}$ was observed at macrometer scale, and a correction was finally suggested based on oxygen and carbon isotopes. Overall, the coral $\delta^{11}\text{B}$ -based reconstructions show a pH decrease in the Norwegian Sea since the 1940s, which seems to be related to the local hydrodynamics. The pH- $\delta^{11}\text{B}$ technique was also applied to fossil DSC fragments from two "on-mound sediment cores" retrieved in the Siculo-Tunisian Strait with the aim to reconstruct the pH during the Last Glacial Maximum and the Holocene periods. Finally, well-preserved limestone samples from the stratigraphic sequence Nama (551-543 Ma) in Namibia were investigated for $\delta^{11}\text{B}$ to study the pH variations at the beginning of the Cambrian evolutive radiation.

Key words: ocean acidification, boron isotopes, MC-ICPMS Neptune, vital effect, cold-water corals, Last Glacial Maximum, Neoproterozoic.